
Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Efectos de Campos Externos en Suspensiones Coloidales

Tesis que para obtener el Grado de Licenciado en Física

presenta:

Yofre Alexey Laborín González

18 de Febrero de 2009

Resumen

En este trabajo de tesis se presentan resultados obtenidos mediante simulación con Dinámica Browniana de no-equilibrio para un sistema modelo de mezcla binaria de partículas coloidales confinadas a un plano infinito con potencial de interacción tipo Yukawa, sujeta un campo externo. Se selecciona la direccionalidad de la acción del campo externo de una especie de la mezcla en una dirección y sobre la otra especie en sentido contrario, con el fin de corroborar la formación de patrones de franjas y tratar de caracterizarlas. Se calculan propiedades estructurales y dinámicas, parámetros de orden y un diagrama de fase de no-equilibrio. Mediante la secuencia temporal de configuraciones, se elaboraron videos con el fin de observar las transiciones que sufre el sistema desde la configuración inicial aleatoria, hasta la formación de carriles de circulación de partículas. Estos videos estan disponibles en el sitio <http://nirvana.fisica.uson.mx/~laura/epistemus/dcce.htm> para que puedan ser visualizados fácilmente y usados en un futuro.

Agradecimientos

Durante el año aproximado que duró este trabajo de tesis han sido muchas las personas que me han brindado su apoyo y cariño. A todas ellas muchas gracias, en especial mi agradecimiento:

A la Dra. Laura L. Yeomans, directora de esta tesis, por su confianza, paciencia, disposición y sabiduría. Gracias por instruirme en esta disciplina y enseñarme a disfrutar de ella con la misma intensidad con la que usted lo hace.

A mi familia, por el cariño y confianza que me brindan en todo momento, por respaldarme para alcanzar mis objetivos.

A Mayra Alejandra Mazón por su cariño e inigualable afecto. Gracias por tu soporte y por permitirme seguir construyendo ese sueño juntos. Este trabajo no se hubiese terminado sin tu apoyo; por eso y por otras tantas cosas, esta tesis es tuya.

A mis maestros de la carrera, que directa y sobre todo indirectamente, influyeron en gran medida en la realización de este trabajo. En especial al Dr. Carlos A. Calcaneo, Dra. Maria Elena Tejeda, M.C. Antonio Jauregui, y a usted maestra Angelina. Mil gracias por sus consejos y sabios regaños.

A mis amigos Dupret, Adrian, Oscar, Javier, Vania, Jesús, por su enorme apoyo e inigualable amistad. A Carolina por su cariño y por abrirme las puertas de su casa como uno mas de su familia.

A mis sinodales Dr. Heriberto Acuña, Dr. Roberto P. Duarte y Dr. Ricardo López, por tomarse el tiempo para revisar este trabajo, por sus consejos y sus gratas anécdotas.

Deseo agradecer también el financiamiento obtenido mediante los proyectos CONACYT (44744) y P/CA-119 2006-26-19 (Creación de Redes de Colaboración en Materiales Blandos), con el cual pude desarrollar este trabajo de tesis.

Contenido

Lista de Figuras	III
Introducción	1
1 Conceptos Básicos	6
1.1. Funciones de Distribución	6
1.1.1. Funciones de Correlación Radial	9
1.1.2. Perfil de Concentración	9
1.2. Energía Potencial entre partículas coloidales	11
1.3. Desplazamiento Cuadrático Medio	12
2 Elementos de Simulación	15
2.1. Celda Unitaria y Condiciones Periódicas	15
2.2. Convención de Imagen Mínima y Radio de Corte	17
2.3. Termalización	18
2.4. Algoritmo de Ermak	20
2.5. Perfiles de Concentración y Funciones de Correlación	21
2.5.1. Función de Correlación radial	21
2.5.2. Función de Correlación en la dirección paralela al campo	22
2.5.3. Perfil de concentración en la dirección perpendicular al campo	22
2.6. Desplazamientos Cuadráticos Medios y Parámetros de orden	23
2.6.1. Desplazamiento Cuadrático Medio	23
2.6.2. Desplazamiento Cuadrático Medio paralelo a la dirección del campo	24

2.6.3. Desplazamiento Cuadrático Medio perpendicular a la dirección del campo	24
2.6.4. Parámetro de Orden	24
2.7. Parámetros Importantes en la Simulación	26
3 Resultados	28
3.1. Termalización y Configuraciones	28
3.2. Propiedades Estructurales	32
3.3. Propiedades Dinámicas	36
3.4. Parámetro de Orden y Diagrama de Fase de No-equilibrio	40
4 Conclusiones	43
Bibliografía	47
A Cantidades Adimensionales	48
B Programa de Simulación	50

Lista de Figuras

1.1.	Energía potencial total entre dos partículas de acuerdo con el modelo DLVO . . .	11
1.2.	Desplazamiento cuadrático medio	13
2.1.	Celda unitaria principal y celdas imagen a su alrededor	16
2.2.	[izq.]Termalización de un sistema en ausencia de fuerzas externas. [der.]Termalización de un sistema fuera de equilibrio	19
3.1.	Configuración inicial de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$ y fuerza $F = 75$	29
3.2.	Configuración inicial de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$ y fuerza $F = 75$	29
3.3.	termalización de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$ y fuerza $F = 75$	30
3.4.	Termalización de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$ y fuerza $F = 5$	30
3.5.	Perfiles de concentración para un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$.	32
3.6.	Funciones de correlación radial $g_{ij}(r)$ de un sistema con Fuerza=75 y concentración reducida $n^* = 0.4$	33
3.7.	Funciones de correlación $g_{11}(r)$ radial de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$	34
3.8.	Función de correlación en la dirección paralela al campo de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$	35
3.9.	Desplazamientos Cuadráticos Medios de la especie 1 en dirección perpendicular al campo para un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$	36
3.10.	Desplazamiento Cuadrático Medio en dirección paralela al campo para un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$	37
3.11.	Velocidad lateral para un sistema con diferentes concentraciones	38

3.12. Velocidad de arrastre para un sistema con diferentes concentraciones	39
3.13. $\phi(t)$ para un sistema con Fuerza=75 y concentración reducida $n^* = 0.4$	40
3.14. Parámetro de orden vs. Fuerza para un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$	41
3.15. Diagrama de fase de no equilibrio (n^* vs. F)	42
4.1. Mapa de complejidad para suspensiones coloidales en campos externos (H. Löwen).	46

Introducción

La ciencia coloidal tiene una larga historia. El movimiento irregular de partículas de polen en agua fue observado por Robert Brown en 1828. Se les identificó y nombró como “coloides” por Thomas Graham en 1861. En la primera década del siglo pasado los estudios de coloides jugaron un papel fundamental en la construcción de la física estadística: los experimentos de Jean Perrin (1910), combinado con la teoría de Einstein del movimiento Browniano (1905,1906), no solo dieron una determinación del número de Avogadro, sino que además pusieron fin a las dudas que permanecían acerca de la composición molecular de la materia. Una aportación importante en el desarrollo de una descripción cuantitativa de sistemas coloidales fue la derivación del potencial de pares efectivo entre partículas coloidales cargadas, por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (potencial “DLVO”). Las partículas coloidales esféricas sintéticas fueron hechas por primera vez en los 40’s. En los últimos treinta años la disponibilidad de muchos de los modelos de sistemas coloidales atrajo a los físicos al campo una vez mas.

Un sistema de materiales blandos, por definición, cubre una escala estructural en el régimen mesoscópico (nm.– μ m.); y por esta definición, muchas clases de materiales se incluyen en los materiales blandos (suspensiones coloidales, polímeros, membranas biológicas, macromoléculas, etc...) [1]. El término “blando” se debe a que estos materiales reaccionan mucho mas sensiblemente a perturbaciones que los materiales puros o simples. El estudio de los materiales blandos es interdisciplinario, han crecido rápidamente y presentan mucha diversificación, es decir, hoy en día bastante gente los esta utilizando para elaborar diversos sistemas (pinturas, lubricantes, reconocimiento de ADN, cristalización de proteínas, muchas aplicaciones farmacéuticas).

Entre los varios sistemas de materiales blandos, las suspensiones coloidales juegan un papel importante debido a que pueden ser separadas y caracterizadas de manera controlada y con relativa facilidad. Las suspensiones coloidales pueden ser consideradas como

los prototipos de los materiales blandos, ya que representan, en cierto sentido, los fluidos complejos mas simples. Preguntas interesantes surgen alrededor de los efectos colectivos de muchos cuerpos, estos efectos inducidos por la cooperación de muchas partículas. La ventaja de las suspensiones coloidales es que estas pueden ser estudiadas mediante experimentos, simulaciones y teoría.

En el escenario mas simple, el sistema esta compuesto por partículas esféricas de igual tamaño, en equilibrio y sin campo externos que interactúen con las partículas. La energía potencial total para un sistema de N , se puede escribir como

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j}^N V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (1)$$

Donde \vec{r}_i denota la posición de la i -ésima partícula, y V el potencial entre las partículas. Ejemplos típicos de este potencial V son el potencial de esfera dura (HS) y el potencial de Coulomb apantallado (Yukawa), este último usado para suspensiones de partículas con carga. En este trabajo tomaremos el potencial de Coulomb apantallado como potencial de interacción entre las partículas, es decir

$$V(r) = A \frac{e^{-zr}}{r} \quad (2)$$

Donde r es la distancia entre pares de pares de partículas, medidas entre sus centros, A es una constante de interacción y z es un parámetro de apantallamiento del potencial.

El siguiente nivel de complejidad surge cuando el sistema anterior se sitúa en un campo externo. En este caso la energía potencial total para un sistema así es $U_{\text{total}} = U + U_{\text{ext}}$, con

$$U_{\text{ext}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$$

En general, despreciando interacciones hidrodinámicas, las trayectorias de las partículas se describen con la ecuación de Langevin [6]

$$\frac{k_B T}{D_0} \frac{d\vec{r}_i}{dt} = -\nabla_i \sum_{i \neq j}^N V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \vec{F}_{\text{ext}}^{(i)}(t) + \vec{F}_i^{(a)}(t) \quad (3)$$

Donde

$$D_0 = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle}{6t}$$

es el coeficiente de autodifusión para tiempos cortos. La diferencia entre la ecuación de Langevin y la segunda Ley de Newton estriba en el último término de la parte derecha de la ecuación (3), $\vec{F}_i^{(a)}(t)$, este es una fuerza de naturaleza aleatoria que describe la interacción de las partículas coloidales con las partículas del medio solvente (movimiento browniano).

Para suspensiones coloidales cargadas, un campo eléctrico externo induce diferentes efectos mientras se acopla a todas las partículas. Si las partículas tienen carga diferente (especie 1 y 2) el campo eléctrico inducirá en estas un movimiento con dirección preferencial a cada especie. Lo anterior puede llevar a la formación de carriles de circulación manejados por el campo eléctrico. Este efecto es lo que trataremos en este trabajo, y lo analizaremos haciendo uso de la simulación.

Cabe destacar que tales procesos electrocinéticos distan de ser entendidos completamente a nivel microscópico.

Quizá la generalización mas obvia que será explotada en los próximos años es la de combinar campos externos diferentes para controlar diferentes propiedades de la suspensión coloidal al mismo tiempo, de ahí que también se les llama materiales sintonizables solo por mencionar algunas:

- ▷ **Campo magnético y eléctrico.** Con esta combinación se han encontrado estructuras de cristales tetragonales y se esperan fenómenos mas fascinantes.
- ▷ **Campo eléctrico y flujo.** Como se mencionó, el campo eléctrico puede controlar el cambio en las propiedades del flujo de la suspensión, lo cual es importante en el desarrollo de aplicaciones de electroviscosidad.

A mediados del siglo pasado la investigación científica, y en particular el estudio de fluidos, se vio ampliada por una nueva herramienta: la simulación computacional. Este recurso novedoso vino a complementar a los métodos tradicionales, experimental y teórico.

En 1953, Metrópolis *et al.* hizo uso de las computadoras y la simulación para un modelo simple e idealizado. Después de esto, modelos mas complejos permitieron verificar los resultados simulados con los obtenidos por experimentación, dando credibilidad a esta nueva herramienta[5].

El trabajo de Metrópolis *et al.* dio las bases de un método de simulación llamado Monte Carlo. Este método, todavía utilizado en la actualidad, es de carácter probabilístico y se utiliza para estudiar la estructura de equilibrio del sistema modelado. Por otra parte, para el estudio de las propiedades dinámicas, es necesario incluir otras técnicas de simulación que nos permita hacer una descripción en el tiempo de las configuraciones del sistema. El método de simulación de Dinámica Molecular, consiste en la solución de las ecuaciones de movimiento clásicas para un conjunto de moléculas, y fue implementado por primera vez por Alder y Wainwright (1957, 1959), para un sistema modelo de esferas duras [5]. En 1978 D. Ermak y J. A. McCammon proponen un algoritmo para simular la dinámica de partículas que presentan movimiento Browniano, de forma tal que a partir de la ecuación de Langevin, se obtienen las trayectorias de las partículas coloidales (simulación de Dinámica Browniana).

La simulación se ha afianzado como una tercer metodología de investigación hoy en día, permitiendo validar modelos teóricos con cálculos considerablemente extensos y llegando a condiciones que son inaccesibles experimentalmente, ya que en la simulación se tiene una gran libertad de modificar los parámetros que describen al sistema. Esta doble función de la simulación la ha convertido en un puente entre modelos y predicciones teóricas, y entre modelos y resultados experimentales.

En este trabajo se implementarán simulaciones con Dinámica Browniana (DB) de un sistema coloidal de partículas cargadas sobre una superficie plana infinita en presencia de campos externos constantes, estudiado por H. Löwen [2].

Específicamente, el modelo de nuestro sistema consiste en una mezcla de dos especies de partículas esféricas iguales de diámetro σ (aunque en principio nada impide que sean diferentes) con potencial de interacción entre estas tipo Yukawa confinadas en una superficie plana infinita a las que se les aplica un campo externo en dirección vertical (aunque en principio podría ir en cualquier dirección), a una especie en el sentido positivo del eje y a otra especie en sentido contrario; la distinción por especies es sólo para facilitarnos la visualización del efecto que se produce cuando la mezcla entra en contacto con el campo.

El trabajo que aquí se presenta se ha dividido en las siguientes partes: En el Capítulo 1 se presentan los conceptos básicos relevantes para calcular las propiedades que nos interesan; en el Capítulo 2 se incluyen los elementos de la simulación de DB con las que se construye el código del programa; en el Capítulo 3 se presentan los resultados que arrojó el trabajo: propiedades estructurales y dinámicas, diagramas de fase de no-equilibrio del sistema, para después finalizar exponiendo las conclusiones; se incluye como anexo el programa de la simulación.

Capítulo 1

Conceptos Básicos

En este primer capítulo damos a conocer conceptos básicos que usaremos a lo largo de todo el trabajo; comenzamos con una discusión sobre funciones de distribución en donde nos valemos del ensemble canónico y funciones de correlación para este desarrollo. Después revisamos el modelo del potencial de interacción entre las partículas del sistema y se concluye con el desplazamiento cuadrático medio.

1.1. Funciones de Distribución

Consideremos un sistema de N partículas en un volumen V y a temperatura T , constantes, la probabilidad de encontrar a la partícula 1 entre \vec{r}_1 y $\vec{r}_1 + d\vec{r}_1$ con un momento entre \vec{p}_1 y $\vec{p}_1 + d\vec{p}_1$, a la partícula 2 entre \vec{r}_2 y $\vec{r}_2 + d\vec{r}_2$ con un momento entre \vec{p}_2 y $\vec{p}_2 + d\vec{p}_2, \dots$, a la partícula N entre \vec{r}_N y $\vec{r}_N + d\vec{r}_N$ con un momento entre \vec{p}_N y $\vec{p}_N + d\vec{p}_N$ es $dw = \rho d\Gamma$ [3], con la densidad de probabilidad dada por [3]

$$\rho(V, T) = \frac{e^{-\beta H}}{Z_N(V, T)} \quad (1.1)$$

donde $Z_N(V, T)$ es la Función de partición canónica

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \iiint \dots \int e^{-\beta U} d\Gamma \quad (1.2)$$

esta integral múltiple es sobre todas las posiciones y momentos de todas las partículas, de tal forma que el elemento de volumen en el espacio fase es $d\Gamma = d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$. H es la energía mecánica total del sistema

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.3)$$

Podemos integrar sobre los momentos, para obtener la probabilidad de encontrar a las partículas independientemente de los momentos que tengan

$$dP(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N}{\int e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N} \quad (1.4)$$

El denominador de (1.4) es llamado Integral de configuraciones (I_N) [3], entonces podemos escribir (1.4) como

$$dP(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N}{I_N} \quad (1.5)$$

Si deseamos obtener la probabilidad de que la partícula 1 esté entre \vec{r}_1 y $\vec{r}_1 + d\vec{r}_1$, la partícula 2 entre \vec{r}_2 y $\vec{r}_2 + d\vec{r}_2$, ... y la partícula n entre \vec{r}_n y $\vec{r}_n + d\vec{r}_n$, independientemente de las posiciones de las $N - n$ partículas restantes, tendremos que integrar dP sobre las posiciones de estas partículas

$$\int_{\substack{\text{posiciones} \\ N-n}} dP = \frac{1}{I_N} \left[\int \cdots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N \right] d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n \quad (1.6)$$

Podemos definir una densidad de probabilidad $P^{(n)}$ tal que

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \equiv \frac{\int \cdots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{I_N} \quad (1.7)$$

luego, la ecuación (1.6) la escribiremos como

$$dP_n = P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n \quad (1.8)$$

Esta nos describe la forma en que se distribuyen n partículas de un sistema de N partículas totales, independientemente de sus momentos.

Ahora, nos preguntamos por la probabilidad de encontrar en las posiciones $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$ a cualquier de las N partículas. Las posibilidades se incrementan en un factor de P_n^N (Permutaciones de N en n), entonces para obtener la probabilidad requerida, multiplicamos este factor por dP_n y después definimos una función de distribución de n partículas [3] como:

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \equiv P_n^N P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)! I_N} \int \cdots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N \quad (1.9)$$

Si $n = 1$, de (1.9), la función de distribución es

$$\rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \frac{N}{I_N} \int \int \cdots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_N \quad (1.10)$$

Así, la probabilidad de encontrar una partícula entre \vec{r} y $\vec{r}+d\vec{r}$ es, tomando en cuenta la ecuación (1.8), $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$. De (1.10) y de la definición de I_N se observa que $\int \rho^{(1)}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 = N$; también sabemos que la concentración de partículas (densidad) total es la razón de el número total de partículas N y el volumen V en el que estas están contenidas, con esto

$$\rho \equiv \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 \quad (1.11)$$

de aquí,

$$\rho(\vec{r}_1) = \frac{1}{V} \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \quad (1.12)$$

es una concentración local de partículas. En el caso de un fluido homogéneo, $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$ es constante [3]; entonces, como $\rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \rho^{(1)}(\vec{r}) \equiv cte.$, tenemos que para un fluido homogéneo

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\rho^{(1)}}{V} \int d\vec{r} = \frac{\rho^{(1)}}{V} V \\ \rho &= \rho^{(1)} \end{aligned} \quad (1.13)$$

Si las partículas no están correlacionadas, es decir que las posiciones son independientes, podemos usar separación de variables en (1.9) de forma tal que $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^{(1)}(\vec{r}_1)\rho^{(1)}(\vec{r}_2) \cdots \rho^{(1)}(\vec{r}_n)$, y puesto que para un fluido homogéneo se cumple (1.13), la identidad anterior se reduce a $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n$.

Si las partículas están correlacionadas (el caso mas general), podemos usar una función de correlación $g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ para escribir a la función de distribución como $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$; así, teniendo en cuenta (1.9) y la definición de concentración total la función de correlación es:

$$\begin{aligned} g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) &= \frac{1}{\rho^n} \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \\ &= \frac{V^n}{N^n} \frac{N!}{(N-n)! I_N} \int \cdots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (1.14)$$

El caso más importante de la función de correlación es cuando $n = 2$ (debido a que las propiedades del sistema pueden expresarse mediante $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ y el potencial de interacción entre partículas $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$). En el caso en que el potencial de interacción par entre partículas es de tipo central, es conveniente analizar al sistema mediante la norma del vector diferencia $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, entonces la función de correlación $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ la denotamos solo por $g(r)$ (es costumbre llamarle a esta última *función de distribución radial o f.d.r.*) [3].

En este trabajo de tesis, usamos dos funciones de distribución para obtener la estructura del sistema, estas son la función de distribución de una partícula $n(\vec{r})$ y la función de correlación $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

1.1.1. Funciones de Correlación Radial

Como se ha señalado anteriormente, visualizamos al sistema como una mezcla binaria, en la que las especies se distinguen por su respuesta a la aplicación del campo externo. Por esto se espera que la correlación entre las partículas dependa de la especie de la cual se trate. Distinguiamos a tres de estas funciones en el presente trabajo, estas son: $g_{11}(r)$, $g_{22}(r)$ y $g_{12}(r)$, que en general podemos escribir como $g_{ij}(r)$ con $i, j = 1$ y 2 . Para calcular a las funciones de correlación radial y debido a que nuestro sistema modelo es en 2-D, debemos contabilizar el número de partículas $N_{ij}(r)$ con $i, j = 1$ y 2 que se hallan alrededor de cintas circulares de ancho Δr centradas en cada una de las partículas de la suspensión. En si, lo que hay que hacer

$$g_{ij} = \left\langle \frac{N_{ij}(r)}{n^* \Delta A^*} \right\rangle \quad (1.15)$$

donde $\Delta A^* = \pi [(r^* + \Delta r)^2 - (r^{*2})]$

1.1.2. Perfil de Concentración

La concentración local quedó definida en la ecuación (1.12) del sección anterior como

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \rho^{(1)}(\vec{r}) \quad (1.16)$$

donde hemos renombrado a la función (de ρ a n) para distinguirla de las funciones de distribución genéricas. Podemos adimensionalizar esta función multiplicándola por alguna cantidad que tenga unidades de volumen, ya que $\rho^{(1)}(\vec{r})$ no tiene unidades, y qué mejor que tenga que ver con el sistema en cuestión (partículas coloidales) como lo es el diámetro de las partículas elevado al cubo (σ^3); así, definimos una concentración reducida de la forma $n^* \equiv n\sigma^3$ y (1.16) queda adimensionalizada de manera similar a esta concentración reducida

$$n^*(\vec{r}) = \frac{\sigma^3}{V} \rho^{(1)}(\vec{r}) \quad (1.17)$$

En nuestro caso, como se explicó en la introducción a este trabajo, tenemos partículas confinadas a un plano infinito, por lo que nuestra concentración de partículas será la razón del número total de partículas y el área (en vez del volumen); entonces adimensionalizaremos con el cuadrado del diámetro de las partículas y las integrales involucradas no serán de volumen sino de superficie ($\vec{r} \in \mathbb{R}^2$). Por otra parte, se calcula sólo el perfil de concentración en la dirección perpendicular al campo, ya que en la dirección paralela al campo tenemos una concentración uniforme debido a la longitud infinita del plano donde se hallan las partículas; entonces, supongamos un campo en dirección vertical (\hat{y}), la dirección perpendicular al campo es la dirección horizontal (\hat{x}) y el perfil de concentración deseado es

$$n^*(x) = \frac{\sigma^2}{A} \rho^{(1)}(x) \quad (1.18)$$

la ecuación (1.18) denota un perfil de concentración en la dirección \hat{x} perpendicular al campo. De (1.10) y (1.17), el perfil de concentración se puede escribir como

$$n^*(x) = \frac{n^*}{I_N} \int \int \cdots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_N \quad (1.19)$$

luego, recordando la definición de I_N , es relativamente sencillo llegar a lo siguiente

$$n^*(x) = n^* \int e^{-\beta U} d\vec{r} \quad (1.20)$$

En la simulación, debemos contabilizar el número de partículas $N(x)$ localizadas en elementos de área ΔA^* formados por franjas (cintas rectangulares) de ancho Δx y después

calcular el promedio sobre todas las configuraciones

$$n^*(x) = \left\langle \frac{N(x)}{\Delta A^*} \right\rangle \quad (1.21)$$

donde $\Delta A^* = \Delta x L / \sigma^2$

1.2. Energía Potencial entre partículas coloidales

El modelo de potencial que describe la interacción entre las partículas coloidales del sistema es muy importante, ya que de este depende el que la simulación sea o no una simulación, es decir, si el potencial no se aproxima a los potenciales reales, entonces la simulación será solo un ejercicio curioso que no arrojará resultados comparables comparables.

Una modelo que se usa comúnmente para el potencial entre partículas coloidales es la teoría DLVO (pág. 1), en la que se consideran dos tipos de interacciones: fuerzas de van der Waals, proporcionales a $1/r^6$ (es de corto alcance) y fuerzas electrostáticas; estas últimas son de tipo coulombiano pero sufren apantallamiento por el efecto del solvente que forma iones de carga opuesta sobre la superficie del coloide.

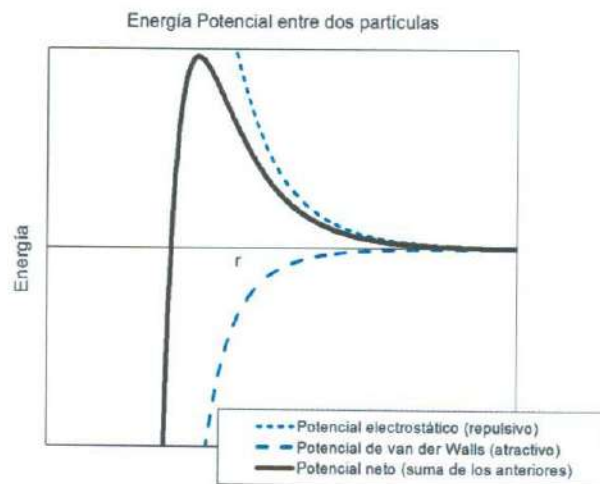


Figura 1.1: Energía potencial total entre dos partículas de acuerdo con el modelo DLVO

La Figura 1.1 muestra el potencial neto que experimenta un par de partículas coloidales en el modelo DLVO. Cuando dos partículas se acercan, se repelen debido a la interacción

electrostática, más si la energía cinética es suficiente para traspasar esta barrera, la fuerza atractiva hará que estas dos partículas se adhieran.

En nuestro modelo consideramos que la interacción entre partículas coloidales es fundamentalmente la componente repulsiva del potencial neto (modelada como un potencial de tipo Yukawa)

$$\beta u(r) = A \frac{e^{-zr}}{r} \quad (1.22)$$

1.3. Desplazamiento Cuadrático Medio

El movimiento que se produce al colocar una partícula coloidal en un medio solvente es aleatorio (por las colisiones de las partículas del solvente con la partícula coloidal); esto (el movimiento aleatorio) da lugar a estudiar propiedades estadísticas de la partícula en cuestión, en concreto el desplazamiento cuadrático medio.

Supongamos que en el instante inicial la partícula suspendida está en cierto punto. Después de cierto tiempo t , la partícula se encontrará en otro punto, que está a una distancia $d = \Delta r$ del punto inicial. Si se repite el experimento, la partícula en el mismo tiempo t no se encontrará a una distancia d como antes, sino a otra distancia, digamos d_1 . Si se vuelve a repetir el experimento, en lugar de d_1 se encontrará otra distancia $d_2 \neq d_1 \neq d$ (en principio), y así sucesivamente. Se pueden tomar los cuadrados de estas distancias encontradas en una sucesión muy grande de experimentos y calcular el promedio de estos cuadrados. Denotaremos este promedio como $\langle d^2 \rangle$ y lo llamaremos desplazamiento cuadrático medio [8].

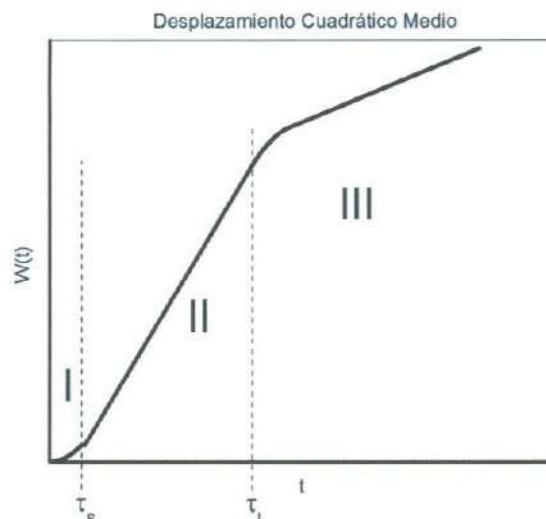


Figura 1.2: Desplazamiento cuadrático medio de una suspensión coloidal concentrada

En la Figura 1.2 se distinguen 3 regiones:

- I región de tipo parabólico de muy corta duración (Régimen Balístico) entre el instante en que se coloca a las partículas en la suspensión y el instante τ_s (tiempo característico del sistema en el que las partículas del solvente comienzan a interactuar con las partículas coloidales); aquí, las partículas se comportan como cuerpos en campo constante ya que no se enteran, aún, que están en una solución y tampoco que existen otras partículas a su alrededor (de ahí la denominación “balístico”).
- II región en la que $W(t)$ se comporta lineal, esta se manifiesta cuando las partículas se percataron de estar inmersas en el solvente, ya que las partículas del solvente chocan continuamente con las partículas coloidales (Régimen Difusivo a tiempos cortos); aquí las partículas coloidales aún no interactúan con otras partículas coloidales de la suspensión.
- III Esta región viene después de que las partículas coloidales han interactuado entre sí y con el solvente (Régimen de Interacción, segunda curva de la figura) y le llamamos “Régimen Difusivo a tiempos largos”. τ_L es el otro tiempo característico del sistema y nos indica cuando las partículas coloidales comienzan a darse cuenta que en el

solvente existen otras partículas coloidales.

Einstein predijo que esta cantidad debe comportarse, según transcurre el tiempo, en la forma mostrada en regiones I y II de la Figura 1.2 [8]. En los Regímenes Difusivos, la pendientes de las rectas que relacionan $W(t)$ y t son proporcionales a los coeficientes de difusión para tiempos cortos (ya definido en la pág. 3) y para tiempos largos.

En este trabajo de tesis calculamos dos tipos de desplazamientos cuadráticos medios: En la dirección paralela al campo ($W_y(t)$) y en la dirección perpendicular ($W_x(t)$).

Capítulo 2

Elementos de Simulación

En este capítulo exponemos los elementos generales necesarios para estudiar con simulación de Dinámica Browniana a una suspensión coloidal confinada a un plano y en presencia de un campo eléctrico externo, con el propósito de estudiar el comportamiento de las propiedades estáticas y dinámicas de la suspensión coloidal en un estado estacionario.

Por otra parte, se presenta lo necesario para el cálculo de propiedades estáticas y dinámicas de la suspensión coloidal, las cuales son los desplazamientos cuadráticos medios (en la dirección del campo y en la dirección perpendicular al campo) de ambas especies de partículas, perfil de concentración en la dirección perpendicular al campo de ambas especies, funciones de correlación radial entre partículas de la misma especie y de especies diferentes para las dos especies de partículas, función de correlación en la dirección del campo entre partículas de la misma especie, parámetros de orden promedio y parámetros de orden dependientes del tiempo.

2.1. Celda Unitaria y Condiciones Periódicas

Las simulaciones de sistemas moleculares se implementan con un número de partículas mucho más pequeño que el que corresponde a un sistema real. El número de partículas que se utilizan en una simulación esta limitado por la capacidad de memoria del equipo de cómputo que se tenga disponible, así como también por la velocidad de ejecución de los programas que se elaboran para tal fin. Simular una suspensión coloidal en la que un gran número de partículas están en constante interacción, requiere de aproximaciones y técnicas especiales que nos ayuden con el problema que representan los cálculos de dichas interacciones.

Cuando tratamos con un sistema bidimensional sin confinamiento, como en el caso de suspensiones coloidales en el bulto, esta dificultad se resuelve construyendo un sistema de tamaño finito que se reproduce una y otra vez mediante imágenes, formando una red infinita y por lo tanto las condiciones deseadas. De forma tal que durante la simulación, conforme se mueven las partículas del sistema, sus imágenes periódicas lo hacen en la misma forma. Así también, si en alguno de los movimientos de la simulación sale una de las partículas del sistema, una de las partículas imágenes se hará entrar por la cara opuesta del mismo.

A dicho sistema finito se le llama celda principal y en ella se encuentran las partículas con las que se realizarán los cálculos. Los demás sistemas vecinos de la red son réplicas exactas de la celda principal, donde sus partículas también son imágenes y se mueven de la misma forma que sus contrapartes reales [5]. En nuestro caso, la celda principal y sus réplicas serán cuadradas de lado L , tal como se muestra en la Figura 2.1. El tamaño de la celda se ajustará a la concentración n de partículas y al número N de partículas que se use en la simulación de la siguiente forma

$$n = \frac{N}{\text{rea}} = \frac{N}{L^2} \implies L = \sqrt{\frac{N}{n}} \quad (2.1)$$

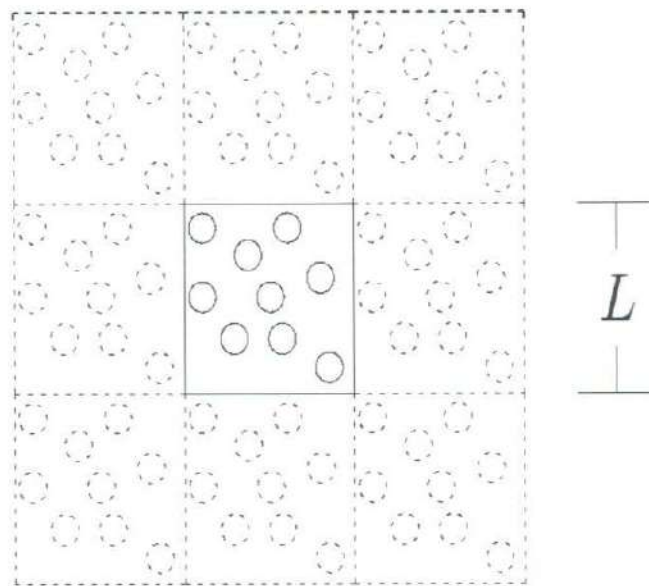


Figura 2.1: Celda unitaria principal y celdas imagen a su alrededor

Con esta consideración de ajuste de la longitud de la celda principal, al fijar la concen-

tracción en un valor, el tamaño de las celdas dependerá sólo del número N de partículas involucradas en la simulación.

Si una partícula sale de la celda principal (Figura 2.1) por la derecha, todas las imágenes de esta partícula saldrán por la derecha en sus respectivas celdas imagen. La partícula de la celda principal se vuelve ahora una imagen y otra toma su lugar.

En la simulación, lo anterior lo introducimos como una condición de frontera para las partículas que están cerca de los límites de la celda unitaria de la siguiente forma

```
C      CONDICIONES PERIODICAS
      X(I)=X(I)-BOXL*DNINT(X(I)/BOXL)
      Y(I)=Y(I)-BOXL*DNINT(Y(I)/BOXL)
```

Donde $X(I)$ es la posición en x que la i -ésima partícula tiene en el plano, $BOXL$ es la longitud de nuestra celda principal (L) y con $DNINT(X(I)/BOXL)$ FORTRAN arroje el entero más cercano al argumento. Estas definiciones se extienden similarmente para la coordenada y .

2.2. Convención de Imagen Mínima y Radio de Corte

Un aspecto central en los programas de simulación es el cálculo del potencial de interacción entre las partículas y las condiciones periódicas de frontera. Cuando calculamos la energía potencial de la i -ésima partícula debemos incluir, en principio, a las $N - 1$ partículas restantes de la celda principal, así como también a las partículas imágenes de las celdas vecinas necesarias para representar adecuadamente la condición en que se encuentra la suspensión coloidal que deseamos estudiar (confinada a un plano infinito, en este caso). Ello nos llevaría a considerar un número infinito de términos en la energía potencial, lo cuál es imposible calcular en la práctica.

Afortunadamente, para los potenciales más comunes resulta innecesario debido al alcance limitado de estos, lo que permite incluir una aproximación conocida como convención de imagen mínima. Esta convención consiste en considerar a la i -ésima partícula en el centro de una región cuyas dimensiones son similares a las de la celda principal, de forma tal que al calcular su interacción con las demás partículas, sólo se consideran a

aquellas $N - 1$ restantes (de la celda principal o de las respectivas imágenes) cuyos centros se localizan dentro de dicha región. En la simulación, lo anterior lo introducimos como una condición de frontera para las partículas que están cerca de los límites de la celda unitaria de la siguiente forma

```
C      CONVENCION DE IMAGEN MINIMA
      XIJ=XIJ-BOXL*DNINT(XIJ/BOXL)
      YIJ=YIJ-BOXL*DNINT(YIJ/BOXL)
```

Donde r_{IJ} es la distancia en r entre la i -ésima y la j -ésima partícula, $BOXL$ es la longitud de nuestra celda principal (L) y $DNINT(r_{IJ}/BOXL)$ hace que FORTRAN arroje el entero más cercano al argumento. Lo anterior, para $\mathbf{r} = \mathbf{X}, \mathbf{Y}$.

Una aproximación adicional que permite optimizar el cálculo del potencial de interacción entre las partículas de la simulación, es el radio de corte. Dependiendo del potencial utilizado se toma un *radio de corte*, que es la distancia a partir de la cual la interacción se considera despreciable. Por lo tanto, con esta aproximación, sólo calcularemos el potencial de una partícula y las vecinas que estén dentro de un círculo de radio R_{cut} .

En este trabajo de tesis hemos utilizado un radio de corte igual a la mitad de la celda principal, es decir $\frac{L}{2}$, que es suficiente para el potencial tipo Yukawa con el que modelamos la interacción de las partículas coloidales de nuestro sistema.

2.3. Termalización

Para dar inicio a la simulación debemos partir de una configuración inicial arbitraria que nos proporcione las posiciones de las N partículas. Al pasar el tiempo en la simulación, esta debe de tomar en cuenta que la moléculas interaccionan entre sí, es decir chocan, y al hacerlo obtienen y ceden energía en cada colisión. Todo esto afectara la energía potencial total del sistema, misma que después de un cierto tiempo llegara a estabilizarse alrededor de un valor fijo. Cuando esto ocurre decimos entonces que el sistema ha alcanzado el equilibrio térmico y a esta transición hasta el estado de equilibrio se le llama *termalización*.

El sistema partirá de la configuración inicial que dejaremos evolucionar (le permitiremos a las partículas moverse) hasta llegar al equilibrio térmico, de tal modo que las

primeras configuraciones de la simulación se realizaran con el único propósito de termalizar al sistema. Debido a que la teoría implícita es sólo para sistemas en equilibrio, si la información de las configuraciones del sistema se almacena antes de que el sistema termalice, llevará al cálculo incorrecto de sus propiedades de equilibrio.

En la simulación esto (la termalización) se puede verificar monitoreando la energía potencial total promedio del sistema. En la Figura 2.2 se muestra una curva típica de la energía potencial promedio del sistema para diferentes configuraciones. Cuando la energía potencial oscila alrededor de un valor fijo (antes de que prendemos el campo), decimos que se ha termalizado el sistema y está en equilibrio térmico.

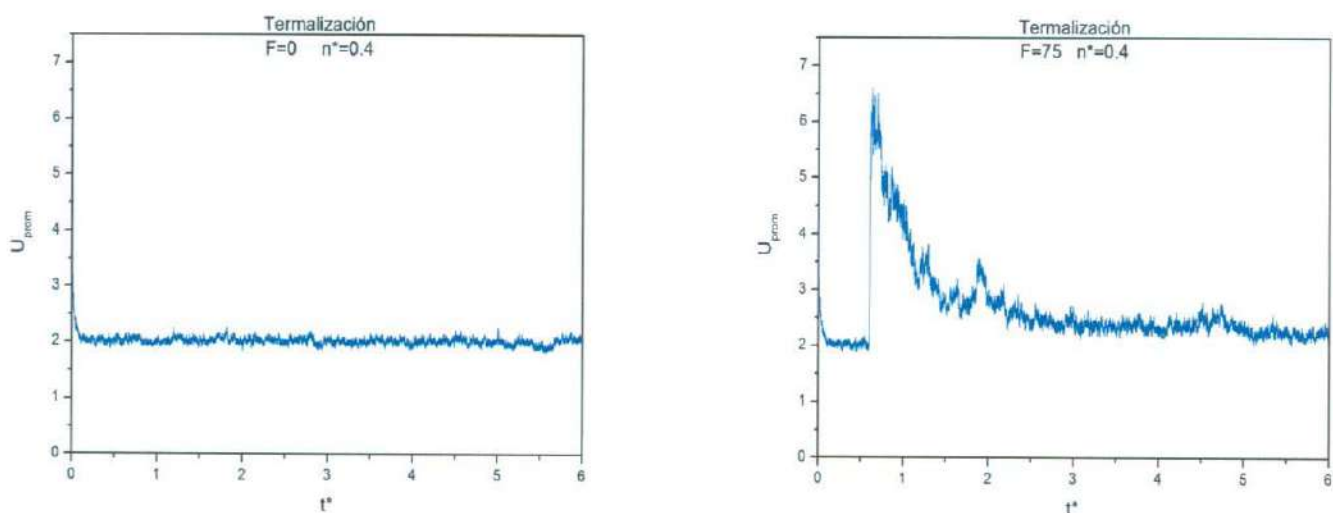


Figura 2.2: [izq.]Termalización de un sistema en ausencia de fuerzas externas. [der.]Termalización de un sistema fuera de equilibrio

Alcanzada esta etapa (la termalización) activamos el campo eléctrico y esperamos a que el sistema vuelva a alcanzar un “estado de equilibrio” (estado estacionario), lo anterior ya que al aplicar el campo le estamos dando energía al sistema que modificará su energía potencial total promedio y sacará a este del equilibrio.

El número de configuraciones necesarias para termalizar el sistema es otro parámetro importante en la simulación, que depende de las condiciones propias de cada sistema modelo. Es por ello que el análisis de la termalización es un ejercicio preliminar al cálculo de las propiedades estáticas y dinámicas de un sistema. En la simulación el parámetro

NENER representa el número de configuraciones que debemos dejar ejecutar el programa para termalizarlo.

Concluida la termalización, estamos en condiciones de empezar a almacenar las configuraciones (posiciones de las N partículas en el tiempo), en matrices generadas para cada coordenada: CX_{ij} y CY_{ij} . Las columnas corresponden a las configuraciones y los renglones a las partículas, de forma tal que para el caso de una simulación de 200 partículas, estas matrices serán de 200 renglones y tantas columnas como tiempos diferentes se deseen calcular.

2.4. Algoritmo de Ermak

Para el movimiento browniano, la ecuación de Langevin considera la interacción entre la partícula en cuestión, las partículas del medio (mucho más pequeñas que la partícula browniana) y la interacción con otras partículas coloidales de la suspensión. El algoritmo de Ermak es usado para calcular en la simulación, la posición de la partícula de una forma relativamente simple:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{R}(\Delta t) + \frac{D_0}{k_B T} \vec{F}_{ij}(t) \Delta t \quad (2.2)$$

donde: \vec{r}_i es la posición de la partícula i , \vec{R} es un desplazamiento aleatorio gaussiano, \vec{F}_{ij} la fuerza de interacción entre la partícula i -ésima y las $N - 1$ restantes y Δt el tiempo de paso entre configuraciones, este último debe ser suficientemente pequeño para que las partículas se muevan muy poco[7]. Hay que señalar que (2.2) se utiliza para sistemas en equilibrio. Para nuestro caso (sistemas fuera de equilibrio) debemos incluir en la ecuación un término que proporcione esta información sobre el campo externo aplicado

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{R}(\Delta t) + \frac{D_0}{k_B T} \vec{F}_{ij}(t) \Delta t + \frac{D_0}{k_B T} \vec{F}_e(t) \Delta t \quad (2.3)$$

Aquí, F_e es la fuerza externa que se aplica a las partículas de la suspensión. Este es el algoritmo que servirá para los propósitos de este trabajo. A la simulación de DB que usa (2.3) se le conoce como DB de no-equilibrio.

2.5. Perfiles de Concentración y Funciones de Correlación

Una vez que se el sistema ha alcanzado un estado estacionario y se han almacenado las configuraciones, podemos calcular algunas propiedades estructurales como perfiles de concentración, que indica están distribuidas las partículas coloidales en alguna dirección.

2.5.1. Función de Correlación radial

Esta función determina la probabilidad de encontrar a dos partículas a una distancia radial r (medida desde sus centros); se calcula fijándose en una partícula y contando cuantas partículas de su misma especie hay en círculos de un radio determinado alrededor de ella, este número dividido entre el área de los círculos. Luego nos fijamos en otra partícula para realizar la misma acción hasta abarcar al total de partículas que conforman al sistema, obteniendo así un perfil promedio.

En la simulación, la función de correlación se obtiene determinando el número de partículas dentro de círculos que irán aumentando su radio en 0.1σ y lo dividimos por el área de estos círculos. La parte central de la subrutina para este cálculo contiene la siguiente instrucción

```
GDR=REAL(NHIST(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP11)/C2
```

donde GDR denota el perfil de concentración radial, NHIST es un histograma generado para el conteo de partículas en función del radio, NTMAX es el número total de configuraciones almacenadas, NP11 el número de partículas de la especie 1 menos 1 (ya que una es la de referencia) y C2 es una constante de normalización, la cual calculamos exigiendo que para distancias grandes ($r \rightarrow \infty$) $g(r) \rightarrow 1$, es decir, que las partículas no estén correlacionadas entre si a grandes distancias. El código anterior es el de la función de correlación radial de las partículas de la primera especie respecto a las partículas de la primera especie (GDR11); el código para otros perfiles de concentración es idéntico a esto salvo que para el perfil GDR22 usamos en lugar de NP11, NP22 que es el número de partículas de la

segunda especie menos 1.

2.5.2. Función de Correlación en la dirección paralela al campo

Esta función determina probabilidad de encontrar a dos partículas a una distancia axial paralela a la dirección del campo (digamos en y). Se selecciona una partícula de referencia en una determinada configuración y se calcula la diferencia de posiciones en y con respecto a todas las demás creando un histograma con el número de partículas dentro de bandas de longitud 0.5σ . Después se promedian los histogramas sobre configuraciones y partículas utilizando la instrucción siguiente

$$\text{GDY}=\text{REAL}(\text{NHIST}(\text{NBIN}))/\text{REAL}(\text{NTMAX})/\text{REAL}(\text{NP})/\text{C2}$$

donde NP es el número de partículas, NTMAX es el número de configuraciones, NHIST(NBIN) es el valor correspondiente a NBIN de la partición en el histograma y C2 es una constante de normalización ya vista anteriormente.

2.5.3. Perfil de concentración en la dirección perpendicular al campo

El perfil de concentración nos proporciona información de la distribución de partículas (concentración local) respecto a una referencia fija. Para nuestro sistema, y considerando que el campo externo se aplica en la dirección vertical, hemos calculado el perfil de concentración en la dirección perpendicular al campo (\hat{x}). Específicamente lo hemos calculado tomando como referencia a la línea vertical que pasa por el centro de la caja de simulación. La manera de calcular $n^*(x)$ es similar a la función anterior, sólo que en la dirección perpendicular al campo (en nuestro caso en x) y a diferencia de las funciones de correlación (que son funciones de la posición de dos partículas), este perfil es sólo función de una partícula. La instrucción utilizada en la simulación para determinar esta propiedad es:

$$\text{GDRTAP}=\text{REAL}(\text{NHISTP}(\text{NBIN}))/\text{REAL}(\text{NTMAX})/\text{REAL}(\text{NP2})/\text{C2}$$

$$\text{GDRTAN}=\text{REAL}(\text{NHISTN}(\text{NBIN}))/\text{REAL}(\text{NTMAX})/\text{REAL}(\text{NP2})/\text{C2}$$

donde GDRTAN y GDRTAP nos da el perfil de concentración de las partículas que están a la izquierda y a la derecha, respectivamente, de la partícula en cuestión. Así también, NHISTN(NBIN) y NHISTP(NBIN) indican el valor correspondiente a NBIN de la partición del histograma para partículas a la derecha e izquierda de la partícula de referencia.

2.6. Desplazamientos Cuadráticos Medios y Parámetros de orden

A diferencia de las simulaciones con Monte Carlo, una vez que se han almacenado en memoria las configuraciones podemos calcular propiedades dinámicas, ya que ellas están asociadas a una secuencia temporal.

2.6.1. Desplazamiento Cuadrático Medio

Para el cálculo del desplazamiento cuadrático medio de las partículas coloidales del sistema, se requiere seguir la trayectoria de N partículas, es decir, cuantificar el desplazamiento para cada una de las partículas a lo largo de todo el tiempo de la simulación, calcular el promedio en el tiempo de cada partícula y calcular el promedio por partícula. De esta forma obtenemos el desplazamiento cuadrático medio que caracteriza a la suspensión coloidal.

En la simulación primero calculamos las distancias en las direcciones x y y y las elevamos al cuadrado; lo anterior lo hacemos para cada una de las partículas y para todas las configuraciones.

```
DO L=1,NP1
DO J=1,NTMAX
WTX=WTX+( CX(L,I+J)-CX(L,J) )**2
WTY=WTY+( CY(L,I+J)-CY(L,J) )**2
ENDDO
ENDDO
```

donde WTR es la distancia cuadrática en dirección R de la l -ésima partícula.

Después calculamos el promedio de estas distancias de la forma

$$WT = (WTX + WTY) / \text{REAL}(NTMAX) / \text{REAL}(NP1) / 4 . DO$$

donde $NTMAX$ es el número de configuraciones y $NP1$ es el número de partículas, en este caso de la especie 1. De manera similar, se calcula $W(t)$ para la especie 2.

2.6.2. Desplazamiento Cuadrático Medio paralelo a la dirección del campo

Esta propiedad es similar a la anterior, pero ahora sólo calculamos distancias al cuadrado en una dirección (digamos que el campo va en dirección y) y promediamos sobre todas las partículas. En la simulación, esto lo hacemos con

$$WTY = (WTY) / \text{REAL}(NTMAX) / \text{REAL}(NP1) / 2 . DO$$

donde $WTY = WTY + (CY(L, I+J) - CY(L, J))^2$ es la distancia cuadrática de la l -ésima partícula.

2.6.3. Desplazamiento Cuadrático Medio paralelo a la dirección del campo

De igual forma a $W(t)$ y $W_x(t)$, tenemos que calcular la distancia al cuadrado entre partículas en la dirección perpendicular a la dirección del campo para luego poder calcular esta propiedad promediando sobre todas las partículas y configuraciones.

En la simulación calculamos este desplazamiento como

$$WTX = (WTX) / \text{REAL}(NTMAX) / \text{REAL}(NP1) / 2 . DO$$

donde $WTX = WTX + (CX(L, I+J) - CX(L, J))^2$ es la distancia al cuadrado de la partícula l

2.6.4. Parámetro de Orden

Una forma de saber si en un sistema habrá formación de carriles de circulación (patrones de franjas de partículas) cuando se le aplique a este un campo externo, es mediante

este parámetro. Dicho parámetro de orden, es la función promedio de otras propias de cada partícula (ϕ_i) que obtiene el valor de 1, cuando la distancia $r = |x_i - x_j|$ de una partícula i a todas partículas j de la otra especie es más grande que cierto número apropiado digamos $r > \sqrt{n^*/2}$; en caso contrario, esta función toma el valor de cero. Luego el parámetro de orden se obtiene promediando en el tiempo [2]

$$\phi = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \phi_i \right\rangle \quad (2.4)$$

donde los corchetes angulares son el promedio en el tiempo. En un estado completamente mezclado (sin ordenamiento), ϕ será cero mientras que si existe ordenamiento completo, entonces ϕ debe ser 1. Sin embargo para valores de $\phi \geq 0.5$ se manifiestan los patrones de líneas. Entonces podemos tomar este valor de 0.5 como un criterio para agrupar a los sistemas con y sin carriles de circulación de partículas.

En la simulación, este parámetro de orden se calcula mediante el código siguiente

```

DO 45 K=1, NP, 1
IO=0
IF(K.LE.NP1) THEN
DO 46 I=NP1+1, NP, 1
ROT=SQRT((X(K)-X(I))*(X(K)-X(I)))
IF(ROT.LT.RCAR) THEN
IPAR(K)=0
GOTO 45
ENDIF
IO=IO+1
46 CONTINUE
IF(K.LE.NP1.AND.IO.EQ.NP2) THEN
IPAR(K)=1
ENDIF
ENDIF

```

Esto para las partículas de la primera especie. Para la segunda especie tenemos lo mismo sólo que con un IF de la forma IF(K.GT.NP1) THEN... al principio del DO.

Cabe señalar que, como los parámetros de orden de las especies 1 y 2 son complementarios, bastará con calcular el parámetro de orden de una de ellas.

Por otra parte, como en la simulación con DB conocemos las configuraciones en secuencia temporal, podemos calcular un parámetro $\phi(t)$ para cada configuración (que le llamaremos parámetro de orden dependiente del tiempo), y esto lo haremos según la ecuación (2.4) pero sin tomar el promedio:

$$\phi(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \phi_i(t) \quad (2.5)$$

2.7. Parámetros Importantes en la Simulación

Los parámetros que necesitamos incluir en una simulación DB son los siguientes

- **Número de partículas (NP).** Establece cuántas partículas y cuantas de cada especie forman nuestra simulación. Para este trabajo tomamos un número fijo para las subsecuentes simulaciones y siempre tuvimos una mezcla binaria (una mitad de la especie 1 y la otra de la especie 2); en nuestro caso el número de partículas que usamos fue $NP = 200$.
- **Número Total de configuraciones (NS).** Establece cuántas configuraciones de generaron en total. Cabe señalar que una configuración se concluye al mover a las NP partículas del sistema. En este trabajo comenzamos moviendo las partículas 200000 veces, pero después aumentamos este número a $NS = 500000$ tratando de llevar a un punto extremo al programa.
- **Número de configuraciones para termalizar (NENER).** Es el número de configuraciones, después de que la energía promedio alcanzó un valor estable, a partir de la cual se comienza a almacenar configuraciones para el cálculo de propiedades. En nuestro caso se tomó un valor de 100000 (después de observar las primeras termalizaciones), posteriormente aumentamos el NS a 500000 y modificamos el valor de NENER a $NENER = 400000$.

- **La frecuencia de guardado (NFREC2).** Es el número de configuraciones que se guardan en memoria para su posterior análisis y cálculo de propiedades. En nuestra simulación se almacenan las posiciones de las partículas cada 200 configuraciones, así el total fue de 500, después de la configuración $NENER = 400000$.
- **El tiempo de paso (DT).** Es el tiempo que transcurre entre la posición de una partícula y la posición de la misma un instante después (paso) en la simulación. Es conveniente (ya que en principio este tiempo es arbitrario) usar un parámetro de referencia para proponer valores de tiempo; así, el diámetro de la partícula lo tomamos como el parámetro de referencia y entonces el tiempo que le tomaría a esta partícula difundirse su diámetro, sería el valor de DT. Tomaremos una fracción de este como $DT = 0.00003$
- **La concentración (DENST).** Es el número de partículas NP por unidad de área. Si la concentración es grande, entonces las partículas casi no pueden moverse, como en un sólido o un cristal. En el trabajo usamos una concentración reducida $DENST = 0,4$
- **La fuerza Externa (FZA).** Es el valor de la fuerza externa aplicada a las partículas coloidales. En nuestro caso se consideró constante en una dirección vertical y su magnitud se varió sistemáticamente de 0 a 1000.
- **Constantes del potencial de interacción entre las partículas (A,ZK).** Estas determinan la forma explícita del potencial de interacción entre partículas. Como nuestro modelo es de potencial de Yukawa, los parámetros serán A y ZK cuyos valores se fijaron en $A = 555$ y $ZK = 4$.

Capítulo 3

Resultados

En el presente trabajo se han calculado funciones de distribución radial, funciones de distribución axial, perfiles de concentración, desplazamientos cuadráticos medios, parámetros de orden, entre otras propiedades de interés para una mezcla binaria de partículas coloidales en presencia de un campo eléctrico uniforme de diferentes magnitudes haciendo uso de un programa de simulación de dinámica browniana de no equilibrio.

A continuación se presentan algunos de los resultados obtenidos mediante la simulación, la cual se realizó en lenguaje FORTRAN, para un sistema de 200 partículas (100 de una especie y 100 de la otra) con concentración reducida $n^* = 0.4$ y un tiempo de paso de 0.00003. El número de configuraciones tomadas para los cálculos por lo general fue de 200000; sin embargo en caso especiales se tomaron hasta 500000; no obstante, las propiedades siguieron inalteradas puesto que se había alcanzado un estado estacionario.

3.1. Termalización y Configuraciones

La configuración inicial de las partículas puede observarse en la Figura 3.1, en la que las partículas se encuentran distribuidas aleatoriamente.

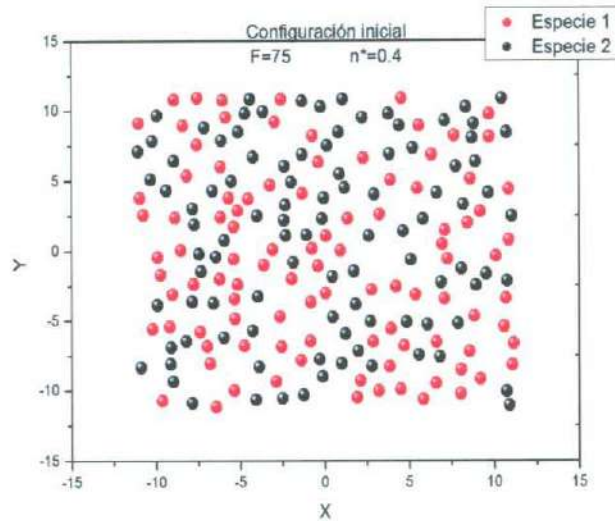


Figura 3.1: Configuración inicial de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$ y fuerza $F = 75$

Después de activar el campo y esperar a que se establezca un estado estacionario, en la mayoría de los casos es posible observar la formación de patrones de líneas, como las que se observan en la Figura 3.2. Posteriormente, se presentará un diagrama de fase de no-equilibrio que nos permitirá determinar si la aplicación del campo es lo suficientemente intensa como para generar los patrones de líneas.

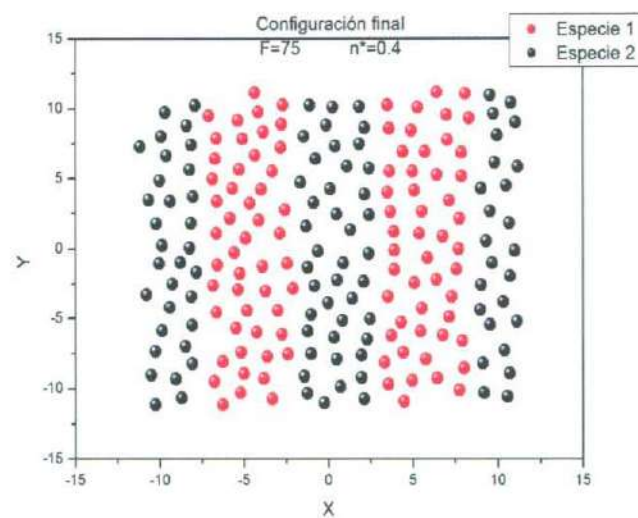


Figura 3.2: Configuración inicial de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$ y fuerza $F = 75$

Con el objetivo de observar la transición desordenada a las franjas de partículas, se elaboraron secuencias temporales con las configuraciones guardadas y un programa de edición de video llamado POV-Ray y Adobe Flash Player (*flash, f_{TM}*)

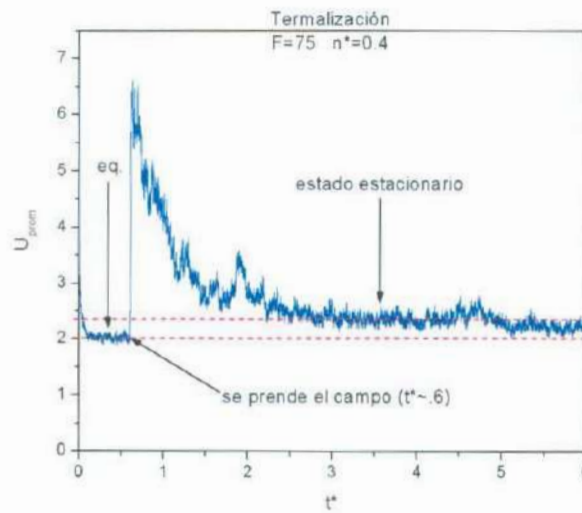


Figura 3.3: termalización de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$ y fuerza $F = 75$

En la Figura 3.3 se muestra cómo la energía promedio alcanza su estado de equilibrio y después ($t^* \sim 0.6$) se prende el campo manifestándose en un aumento de la energía promedio, para después llegar eventualmente a un estado estacionario de equilibrio.

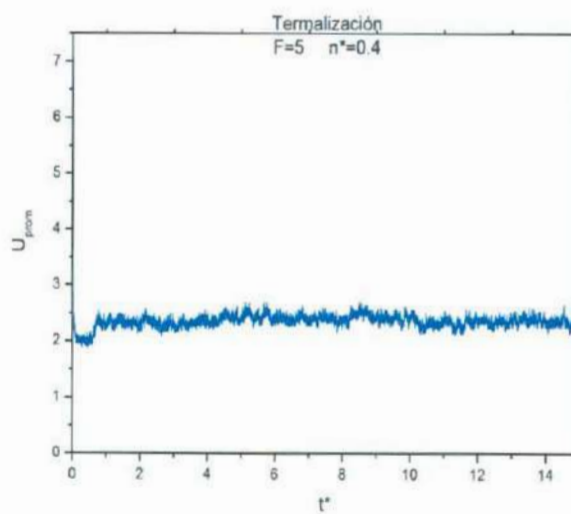


Figura 3.4: Termalización de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$ y fuerza $F = 5$

Se aprecia en la Figura 3.4 que, después de haber alcanzado el estado de equilibrio, una fuerza pequeña ($F = 5$) apenas logra sacar al sistema de equilibrio, pero como se verá posteriormente no se presentan los patrones de franjas; también, se observa estabilizarse en un valor de no-equilibrio.

3.2. Propiedades Estructurales

El perfil de concentración en la dirección perpendicular se ha calculado para diferentes condiciones, en la Figura 3.5 se ilustra un ejemplo para el caso mostrado en la Figura 3.2

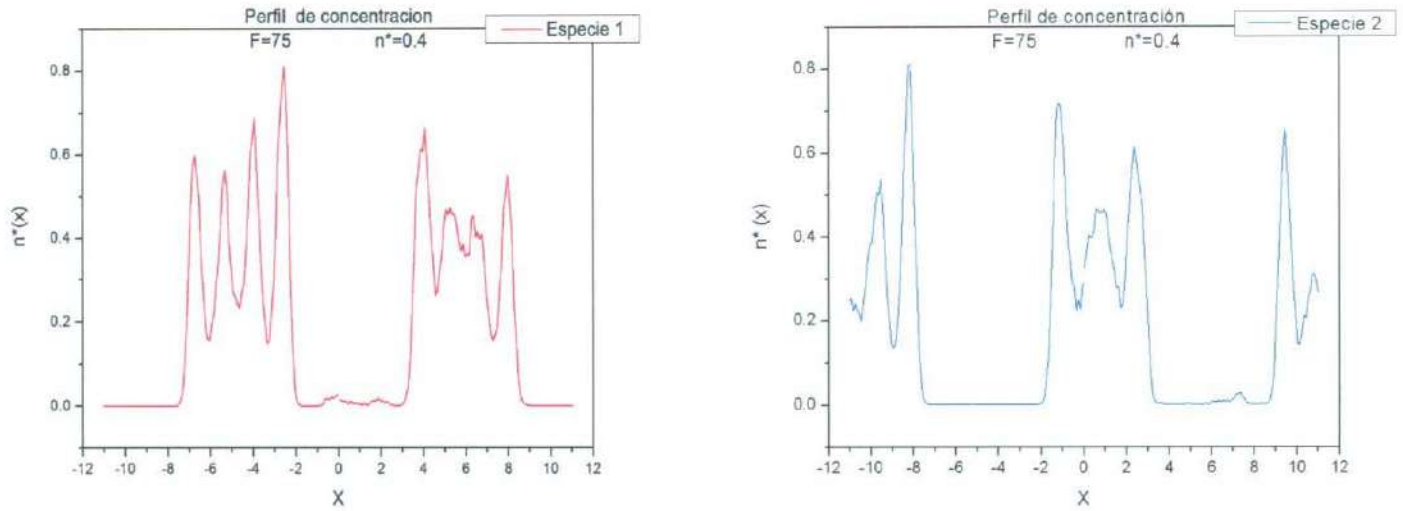


Figura 3.5: Perfiles de concentración para un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$

Se observa claramente que se han formado carriles de circulación ya que tiene aglomeraciones seguidas por espacios vacíos bien definidos; muestra de forma evidente cómo se segregan las partículas de cada especie.

Por otra parte, los perfiles de concentración son complementarios, ya que las regiones en donde no hay partículas de la especie 1 están ocupadas por la especie 2 (de ahí que los perfiles nos den información de la concentración local de partículas como respuesta al campo externo). Observamos que la forma del perfil de concentración local en las regiones pobladas ($n^*(x) \neq 0$) nos proporciona información sobre la forma en que se distribuyen las partículas de cada especie en las franjas. Por ejemplo, de la Figura 3.5, el número de líneas de partículas por franja es de 4, aproximadamente, valor que coincide con el número promedio de máximos por franja.

En la Figura 3.6 se muestran los resultados obtenidos para las funciones de correlación radial entre las partículas de la misma especie ($g_{11}(r), g_{22}(r)$) y de especies diferentes ($g_{12}(r)$).

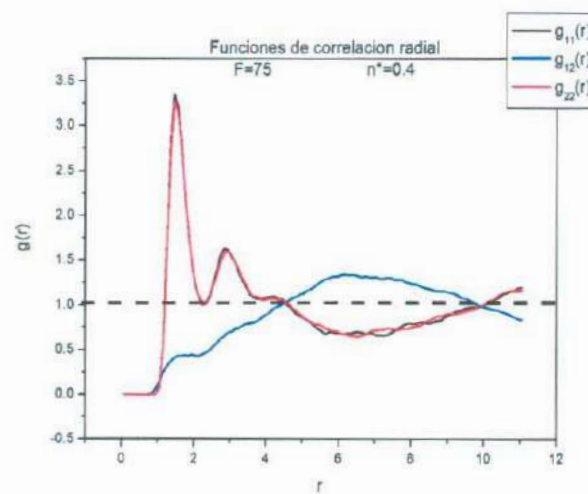


Figura 3.6: Funciones de correlación radial $g_{ij}(r)$ de un sistema con Fuerza=75 y concentración reducida $n^* = 0.4$

En ella aprecia que las funciones de correlación entre partículas de la misma especie son casi idénticas, ello se debe a que en nuestro sistema modelo el número de partículas es el mismo para cada especie. Por otra parte, de la función de correlación radial de especies diferentes ($g_{12}(r)$) se observa que esta es apreciable en el intervalo de distancia radial en el que la correlación entre iguales es menor, manifestando con ello la formación de patrones de franjas.

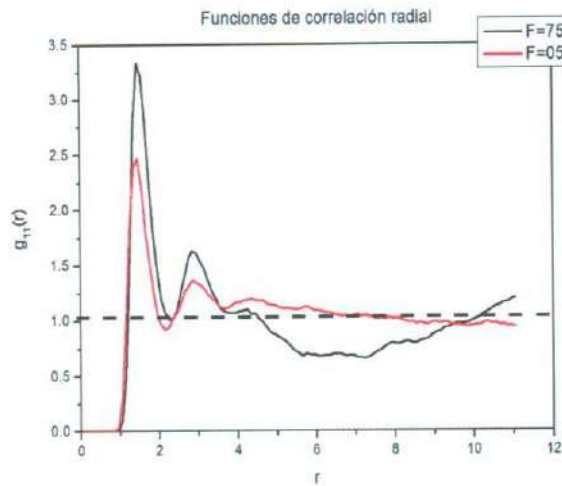


Figura 3.7: Funciones de correlación $g_{11}(r)$ radial de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$

Como se observa en la Figura 3.7, la $g_{11}(r)$ para la fuerza reducida de 5 es muy similar a lo que se esperaría para funciones de sistemas que no están sujetos a fuerzas externas (tendencia a 1 cuando $r \rightarrow \infty$); cuando la fuerza es de 75 se observan las siguientes características: se incrementa el número de partículas en primeros y segundos vecinos; la posición de los máximos se mantiene prácticamente donde mismo; similarmente se observa la baja correlación que existe entre partículas de la misma especie para distancias en el intervalo $(4\sigma, 10\sigma)$, indicándonos la formación de patrones de líneas previamente comentados en la Figura 3.6.

Para concluir la presentación de resultados de las propiedades estructurales, mostramos en la Figura 3.8 a una función de correlación axial en y (la dirección del campo). Podemos observar que en la dirección del campo la correlación entre las partículas es pequeña, similar a la de un fluido.

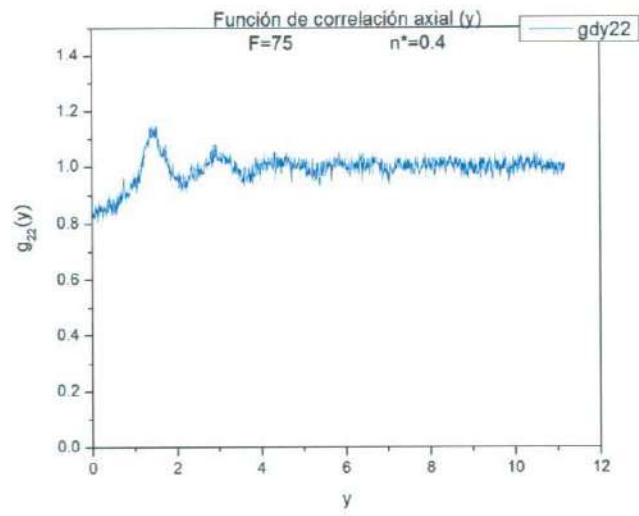


Figura 3.8: Función de correlación en la dirección paralela al campo de un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$

3.3. Propiedades Dinámicas

En esta sección se muestran resultados obtenidos para propiedades dinámicas como el Desplazamiento Cuadrático Medio y el Parámetro de Orden dependiente del tiempo.

En la Figura 3.9 se ilustra el comportamiento del Desplazamiento Cuadrático Medio en la dirección perpendicular al campo externo ($W_x(t)$) para dos intensidades del mismo. Cuando la intensidad del campo externo es pequeña, el comportamiento es de difusión libre, contrario a lo que sucede cuando se incrementa la intensidad de campo, observándose el atrapamiento lateral que se espera cuando se presentan los patrones de franjas.

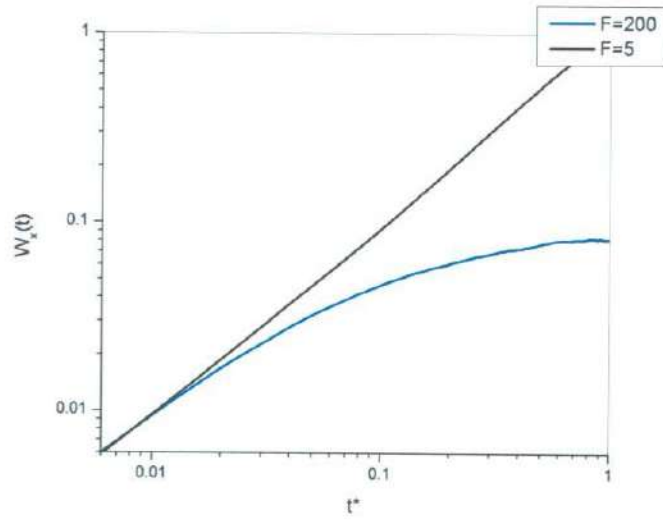


Figura 3.9: Desplazamientos Cuadráticos Medios de la especie 1 en dirección perpendicular al campo para un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$

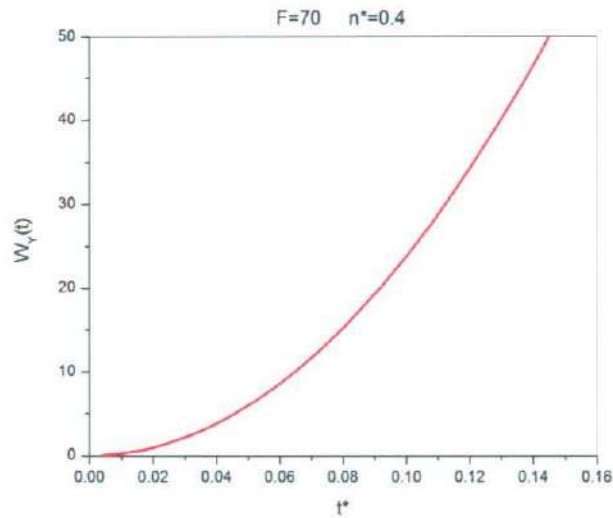


Figura 3.10: Desplazamiento Cuadrático Medio en dirección paralela al campo para un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$

La Figura 3.10 ilustra el comportamiento del Desplazamiento Cuadrático Medio, en la dirección paralela al campo ($W_y(t)$) cuando su magnitud tiene un valor de 70. En esta figura, y a diferencia del comportamiento observado en la dirección perpendicular ($W_x(t)$), se manifiesta un comportamiento “balístico” en la dirección del campo.

Una vez calculados los desplazamientos cuadráticos medios en la dirección perpendicular y paralela al campo, podemos evaluar la velocidad media de las partículas con estos desplazamientos (debido a que $W(t)$ es una distancia media elevada al cuadrado), de tal forma que obteniendo la raíz cuadrada de los desplazamientos cuadráticos medios y dividiendo esto por el tiempo tendremos la velocidad lateral (relacionada con W_x) y la velocidad de “arrastre” (relacionada con W_y).

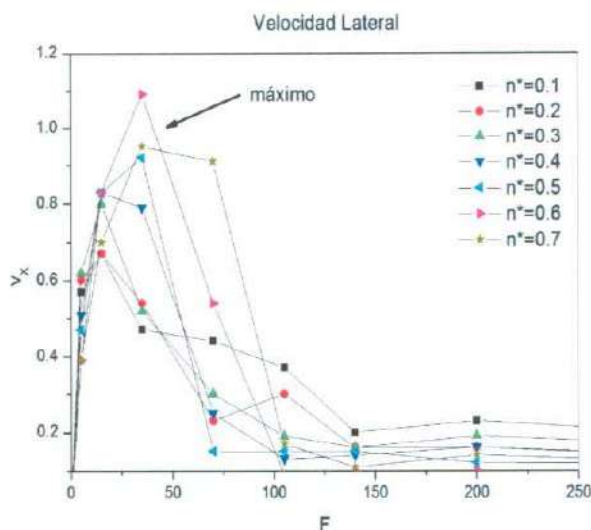


Figura 3.11: Velocidad lateral para un sistema con diferentes concentraciones

La Figura 3.11 muestra el resultado de la velocidad lateral. Esta es diferente de cero a pesar de que las partículas casi no se mueven en dirección perpendicular al campo; la explicación es que, para que haya movimiento vertical, las partículas deben moverse en dirección horizontal para intentar acomodarse y seguir su camino en una dirección u otra. Se observa un valor máximo en la velocidad lateral para campos externo poco intensos, este valor aparentemente se incrementa con la concentración del sistema. Sin embargo, para sistemas sujetos a campos suficientemente intensos, la velocidad lateral disminuye reflejando la formación de patrones de franjas[2].

Por otro lado, la velocidad de arrastre también nos permite a distinguir entre sistemas donde se forman franjas y sistemas donde no. En la Figura 3.12 se observa que las diferentes velocidades de arrastre, para diferentes concentraciones, tienden a converger a una recta después de cierto valor de fuerza; esta es una característica de formación de patrones de franjas de partículas, la cual corroboramos al observar las configuraciones finales correspondientes a estas velocidades.

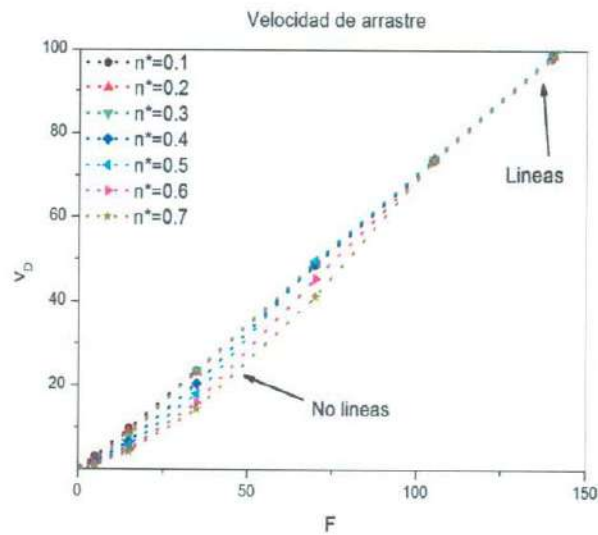


Figura 3.12: Velocidad de arrastre para un sistema con diferentes concentraciones

Es interesante observar que el comportamiento de la velocidad de arrastre con la intensidad del campo externo aparenta ser lineal en la región donde se forman las franjas [2]. Pensar que sería posible calcular una “viscosidad efectiva” (producto de las colisiones entre partículas de especies diferentes moviéndose en sentidos opuestos) resulta sugestivo. Para ello, podemos evaluar la pendiente de la recta en la zona donde los patrones de franjas se presentan y de ahí modelar alguna relación entre fuerza y velocidad de arrastre para obtenerla. Este es uno de los aspectos que se podrían explorar en el futuro, sin embargo, considerando que la Figura 3.12 muestra resultados para diferentes concentraciones e intensidades del campo, nos indica que muy posiblemente la “viscosidad efectiva” será función del potencial de interacción (cuyos parámetros se mantienen constantes).

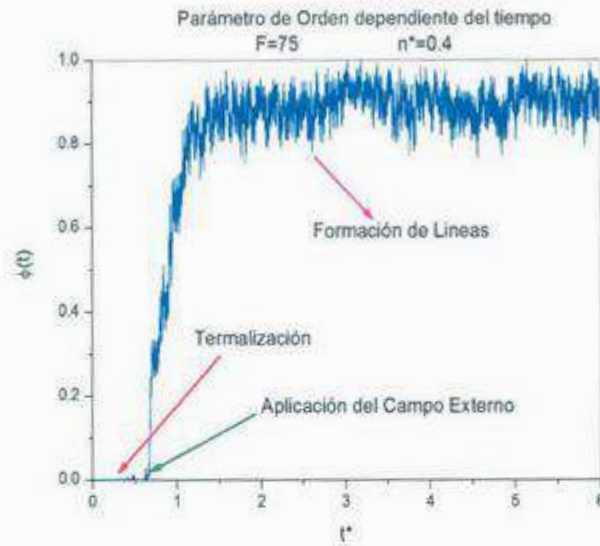


Figura 3.13: $\phi(t)$ para un sistema con Fuerza=75 y concentración reducida $n^* = 0.4$

El parámetro de orden dependiente del tiempo, se muestra en la Figura 3.13; como ya habíamos comentado en el Capítulo anterior, este parámetro toma valor de 1 cuando el ordenamiento del sistema es completo.

3.4. Parámetro de Orden y Diagrama de Fase de No-equilibrio

El parámetro de orden promedio ϕ se presenta en la gráfica siguiente, donde la variable independiente es la fuerza.

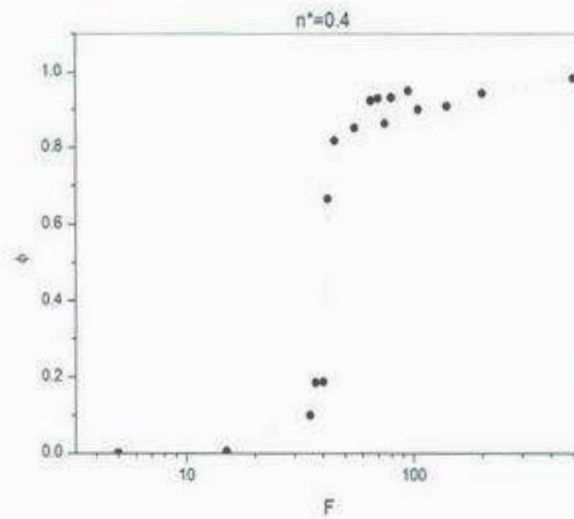


Figura 3.14: Parámetro de orden vs. Fuerza para un sistema con concentración reducida $n^* = 0.4$

Cuando el sistema se termaliza, las partículas están desordenadas (por eso ϕ , para esta etapa, debe ser cero); al activar el campo, las partículas comienzan a ordenarse (como respuesta al campo externo) o buscar un ordenamiento, de ahí que ϕ no sea cero después de aplicar el campo. Cuando $\phi \sim 1$, e incluso antes de este valor, los patrones de franjas se manifiestan. Todo esto se cumple también para el parámetro de orden dependiente del tiempo de la sección anterior (ya el ϕ es el promedio en el tiempo de $\phi(t)$). En la Figura 3.14 se muestra el comportamiento del Parámetro de Orden como función de la intensidad del campo externo. Como se señaló en el Capítulo anterior será la referencia para construir el Diagrama de Fase de no-equilibrio del sistema. Como dicho parámetro toma valores en $(0, 1)$ y para valores mayores a 0.5 observamos los patrones de líneas definidas, tomaremos dicho valor como criterio para definir si el sistema presenta o no franjas. Para el caso de concentración $n^* = 0.4$ que se ilustra en la Figura 3.14, diríamos que para valores de la fuerza mayor que 40, el sistema forma los patrones de líneas y para valores menores a este, el sistema no alcanza a presentarlos, es decir, para este valor del campo externo se da la transición de fases de no-equilibrio. Hemos explorado al sistema con concentraciones $n^* \in (0.1, 0.7)$, construyendo el Parámetro de Orden similar al de esta figura para cada una de las concentraciones con el objetivo de construir el Diagrama de Fases.

Lo más ilustrativo y, a mi parecer, el resultado más importante de este trabajo es que se logró construir un diagrama de fase de no equilibrio en el que se distinguen dos zonas, una en la que se forman los patrones de líneas y otra en la que no se forman estos carriles. El diagrama de fase, que está en el espacio de las fuerzas y las concentraciones reducidas, se muestra en la Figura 3.15. De forma cualitativa podemos señalar que para concentraciones bajas ($n^* \leq 0.2$), la presencia del campo externo no produce el alineamiento de las partículas coloidales, es decir, no es suficiente la presencia de dicho campo para producir la transición de alineamiento. Por otra parte, vemos que para concentraciones altas e intensidad baja del campo externo tampoco se presenta esta transición, esto lo podemos entender como que la aglomeración de partículas dificulta que el campo ordene a las partículas en líneas. No es, sino para condiciones específicas de concentración y campo externo, que se manifiesta esta fenomenología: concentraciones moderadas y campos intensos. En la Figura 3.15 se puede apreciar una línea vertical que atraviesa toda la región en donde se forman los patrones de franjas (L) que indica que este efecto de formación de carriles tiene *reentrancia*, esto es, que para un mismo valor de la fuerza F podemos tener o no tener formación de líneas dependiendo del valor de la concentración, y si variamos n^* y mantenemos fija F se pueden manifestar franjas, luego no tener franjas, y después volver a tener patrones de líneas.

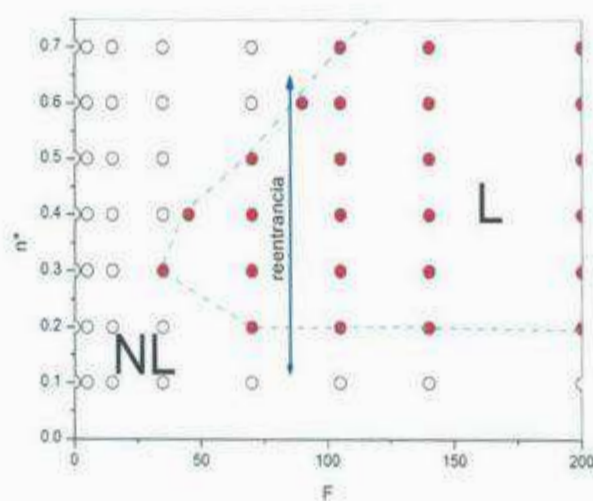


Figura 3.15: Diagrama de fase de no equilibrio (n^* vs. F)

Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue estudiar y caracterizar los efectos de campos externos en la estructura de las suspensiones coloidales (o mezclas binarias monodispersas) confinadas a un plano infinito y tratar de caracterizarlos.

Se ha presentado el estudio de un sistema coloidal bidimensional modelo en presencia de campos externos constantes mediante simulaciones de Dinámica Browniana de no-equilibrio. Para ello, y siguiendo la metodología sugerida por H. Lowen [1], se elaboró un programa en lenguaje FORTRAN (anexo). El modelo del sistema consiste en una suspensión coloidal de partículas cargadas, a la mitad de las cuales se aplica un campo externo constante y a la otra se les aplica en dirección contraria. Concretamente, hemos seleccionado al campo externo en dirección vertical y hemos concebido a la suspensión como una mezcla binaria de partículas coloidales, en la que las especies se distinguen por la dirección en la que el campo externo se aplica sobre ellas.

Como producto de la aplicación del campo externo observamos que, bajo condiciones específicas, se presenta una transición de no-equilibrio que consiste en la formación de patrones de franjas (o partículas alineadas) en la dirección del campo. Ello se observó inicialmente de las configuraciones inicial y final del sistema. Adicionalmente, se construyeron un conjunto de videos que nos permiten observar la cinética de la transición para diferentes condiciones del campo externo.

Se calcularon las propiedades estructurales y dinámicas como las siguientes: las funciones de correlación radial, las funciones de correlación en la dirección vertical del campo externo, los perfiles de concentración en la dirección perpendicular a dicho campo y el parámetro de orden. Así mismo, se calcularon propiedades dinámicas del sistema, dentro

de las cuales podemos mencionar a los desplazamientos cuadráticos medios en la dirección paralela (\hat{y}), en la dirección perpendicular al campo aplicado (\hat{x}) y el parámetro de orden dependiente del tiempo. Estos cálculos se realizaron para diferentes condiciones de concentración e intensidad del mismo, con el objetivo de observar la forma en la cual la presencia de un campo externo modifica las propiedades estructurales y dinámicas del sistema, específicamente, cuando el campo es lo suficientemente intenso para formar los patrones de franjas (o líneas) en el sistema.

A partir de los desplazamientos cuadráticos medios en la dirección perpendicular y paralela al campo externo, se calcularon la velocidad de lateral y la velocidad de arrastre de las partículas coloidales. Estos resultados son particularmente interesantes porque nos permiten identificar también la presencia o no del fenómeno de patrones de franjas en el sistema. La velocidad lateral manifiesta un comportamiento no monótono como función de la intensidad del campo externo, con un máximo a campos pequeños y un comportamiento constante para campos más intensos, indicándonos así la presencia del alineamiento de partículas. Por otra parte, la velocidad de arrastre muestra un comportamiento creciente como función del campo, sin embargo cuando estos son pequeños se observa una reducción en la velocidad de arrastre, manifestando con ello la competencia entre el campo externo y la interacción entre las partículas coloidales. Se observa que para campos intensos e independientemente de la concentración de partículas coloidales, la velocidad de arrastre aparenta crecer de forma lineal, al menos para los parámetros del potencial de interacción entre las partículas coloidales que estudiamos. Será interesante explorar este aspecto en el futuro y ver la pertinencia de definir una viscosidad efectiva del sistema que dependa de las interacciones presentes en el mismo.

Uno de los aspectos más interesantes del trabajo de tesis fue construir, mediante el cálculo del parámetro de orden, un diagrama de fases de no-equilibrio para el sistema modelo estudiado. Este diagrama de fases se presenta en términos de la concentración del sistema y la intensidad del campo externo aplicado. En el diagrama se muestran las condiciones bajo las cuales, la presencia del campo externo puede producir en el sistema la

formación de patrones de franjas de partículas coloidales moviéndose en sentidos opuestos. Se observa que no es suficiente aplicar un campo externo para alinear a las partículas, situación que se observa para el caso de suspensiones diluidas. Por otra parte, para el caso de campos externos relativamente pequeños, se observa también la imposibilidad de la formación de patrones alineados para sistemas tanto diluidos como concentrados. Solo para concentraciones moderadas y campos externos suficientemente intensos es posible observar dichos patrones. Finalmente, se observa el fenómeno de *reentrancia*, que consiste en la posibilidad de transitar desde un estado desordenado a uno con patrones alineados de partículas y luego de nuevo a un estado desordenado ante la presencia de un campo externo fijo e incrementando la concentración de la suspensión coloidal.

El trabajo presentado en esta tesis retoma nuestra primera aproximación hacia los fenómenos de no-equilibrio producidos por campos externos aplicados a suspensiones coloidales. De forma casi inmediata nos gustaría explorar tres aspectos:

- i)* El comportamiento de propiedades como la velocidad lateral y la velocidad de arrastre para otros valores del potencial de interacción modelo tipo Yukawa, con el objetivo de analizar la posibilidad de correlacionar el comportamiento observado con una viscosidad efectiva.
- ii)* La construcción de un diagrama de fase de no-equilibrio que incluya información morfológica de los patrones de líneas, es decir, que además de indicar bajo qué condiciones se presenta o no esta transición (desorden-patrones de líneas), incluya información sobre el ancho medio de las líneas (o franjas).
- iii)* A partir de un estado estacionario que manifiesta patrones de líneas, desactivar el campo externo, con el objetivo de observar bajo qué condiciones se presenta o no el fenómeno de histéresis.

Algunos otros aspectos interesantes que podrían desarrollarse en el futuro, en un mediano plazo, son: el estudio con simulaciones de Dinámica Browniana de no-equilibrio para el caso de suspensiones coloidales en tres dimensiones, el estudio de fenómenos de no-equilibrio para otro tipo de sistemas de partículas coloidales modelo y para otro tipo

de campos externos, entre otros.

Como se indica en la introducción de esta tesis y se expone en el artículo de H. Löwen de 2008, existen muchos aspectos interesantes y aun no explorados dentro del campo de los sistemas coloidales fuera de equilibrio. En este artículo, de presentación de la CODEF II [10], nos ofrece un esquema comparativo muy interesante sobre la relación entre la complejidad de los sistemas coloidales y la complejidad de los problemas, que nos permite apreciar las perspectivas de este campo de forma global.

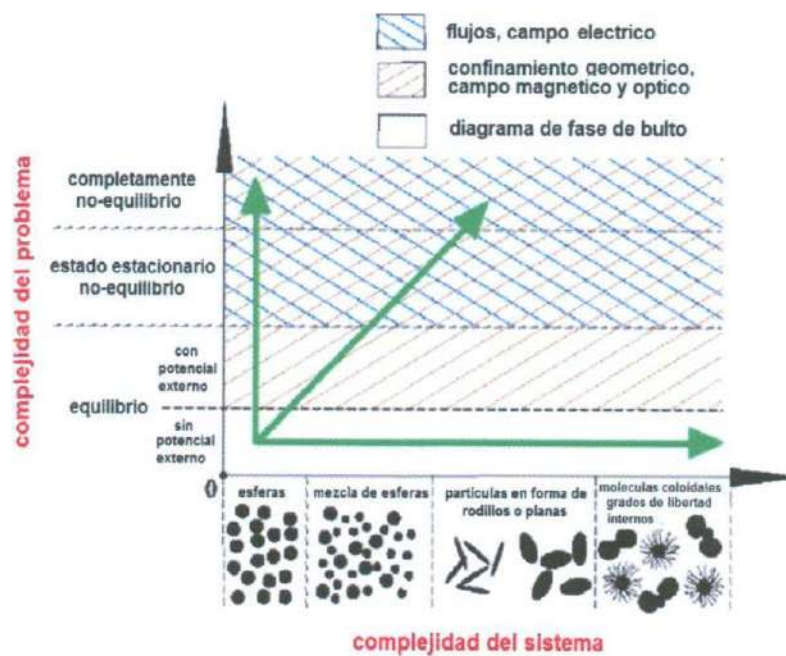


Figura 4.1: Mapa de complejidad para suspensiones coloidales en campos externos (H. Löwen).

Bibliografía

- [1] H. Lowen, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 404201 (2008).
- [2] J. Dzubiella *et al.* , *Physical Review E* 65, 021402 (2002).
- [3] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*. Harper & Row. Nueva York, (1976)
- [4] M. E. Leunissen *et al.* , *Nature* 437, 235-240 (2005).
- [5] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press (1989).
- [6] *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes*, N. Wax editor, Dover Publications (1954).
- [7] D. L. Ermak y J. A. McCammon, *Journal of Chemical Physics* 69, 1352 (1978).
- [8] E. Braun, *Un movimiento en zigzag*, Fondo de Cultura Económica, (1986)
- [9] M. I. Soto Tapiz, *Propiedades Estáticas y Autodifusión en un Medio Poroso Bidimensional Modelo*, (Tesis de licenciatura en física, 2001).
- [10] Del 31 de marzo al 2 de abril del 2008, se desarrolló la *Conferencia Internacional sobre Dispersiones Coloidales en Campos Externos* (CODEF II) en Bonn-Bad Godesberg (Alemania). La revista *Journal of Physics: Condensed Matter* dedica su volumen número 20 a la publicación del programa científico de este evento.

Apéndice A

Cantidades Adimensionales

El programa de simulación con Dinámica Browniana de no-equilibrio y los resultados que se muestran en el Capítulo 3, se han elaborado haciendo uso de parámetros y variables adimensionales. A continuación se incluye la forma en que se lleva a cabo este procedimiento.

- a) *Adimensionalización de longitudes.* Todas las longitudes que se utilizan para la descripción del sistema se reducen tomando como longitud característica el diámetro sigma de las partículas coloidales, como por ejemplo, la longitud de la celda unitaria ($L^* = L/\sigma$) y área de la celda ($A^* = A/\sigma^2$). Como consecuencia, las posiciones de las partículas, la concentración (reducida) del sistema, y el parámetro de apantallamiento z , que aparece en el modelo de potencial de Yukawa (ec. 1.22), estarán definidos como $(x^*, y^*) = (x/\sigma, y/\sigma)$, $n^* = n\sigma^2$ y $z^* = z\sigma$, respectivamente.
- b) *Adimensionalización del tiempo.* El tiempo se expresa de forma adimensional, tomando como unidad de tiempo característico τ_0 , que corresponde al tiempo que le llevaría a una partícula coloidal difundirse libremente (con un coeficiente de difusión libre D_0) una distancia igual a su diámetro ($\tau_0 = \sigma^2/D_0$). De esta forma el tiempo se define como $t^* = t/\tau_0$.
- c) *Adimensionalización del potencial de interacción.* La energía potencial de interacción entre las partículas coloidales, se adimensionaliza multiplicándola por $\beta = [k_B T]^{-1}$, es decir, por la energía térmica del sistema ($u^*(r) = \beta u(r)$). De esta forma, la constante de interacción A , que aparece también en el potencial de Yukawa (ec. 1.22), es una energía adimensional.
- d) *Adimensionalización de la Fuerzas.* Al adimensionalizar las variables de posición

y tiempo en la ecuación de Langevin (ec. 3), observamos que los términos de las fuerzas (de interacción entre las partículas coloidales, aleatoria y fuerza externa) aparecen adimensionalizados consistentemente con el factor $\beta\sigma$. De esta forma las fuerzas adimensionales se expresan como $F^* = \beta\sigma F$.

Apéndice B

Programa de Simulación

```

C   SISTEMA: Mezcla Binaria de discos de Yukawa
C   OBJETIVO: obtener estructuras alineadas, en presencia de
C   fuerzas externas, caso de Lowen.
C   %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

PROGRAM VISUAYOFRE1
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER (NN1=200)
PARAMETER (NN2=500)
PARAMETER (NENER=100000)
EXTERNAL ZRAN
DIMENSION CX(nn1,nn2),CY(nn1,nn2)
DIMENSION XR(NN1),YR(NN1),IPAR(NN1)

COMMON /POSITION/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1)
COMMON /FUERZAS/ FX(NN1),FY(NN1)
COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2
common/semillas/iseed3,iseed2,iseed1
Common /Hist /ITipo,Nom
Common /Dist /Nte
Common /Caja /Vcaja,XLcaja,XHcaja,XIcaja

ISEED=53476
ISEED1=98671
ISEED2=32622
ISEED3=218031
NS=200000
NENER1=20000

C   CASO LOWEN (PRE-2004) agosto 05 (DT en PRE-2002)
C   REDUCIENDO AUN MAS EL DT PARA EVITAR TRASLAPES DE NO EQUILIBRIO
DT=0.00003
NP=200
Nte=NP
NP1=100
NP2=NP-NP1

```

```

DENST=0.5
PHI=PI*DENST/4.0
Vcaja=PI*Nte/(4.DO*PHI)
AA=0.5
A11=10**AA
A22=10**AA
ZK=4.0d0
FZA=5.0D0
FZA2=5.0D0
RCAR=1/(2.DO*(DENST)**AA)
PI=4.DO*DATAN(1.DO)
PROMPO=0.0D0
KI3=0
    KI2=0
    NFREC2=200
C ---- cantidades adimensionadas
    SIG=1.DO
    BOXL=((1.DO*NP)/DENST)**AA
XLcaja=BOXL
    RCUT=BOXL/2.DO
XHcaja=RCUT
    write(*,*)'radio de corte',rcut
    VAR=SQRT(2.DO*DT)

    OPEN(65, FILE='inivi-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
OPEN(66, FILE='finvi-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
    OPEN(18, FILE='para-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')

DO 10 I=1,NP
C   SE COLOCA A LAS PARTICULAS EN LA CAJA (SIN TRASLAPES)

2   R=ran(iseed)-0.5d0
    S=ran(iseed)-0.5D0
    X(I)=R*BOXL
    Y(I)=S*BOXL
    XR(I)=X(I)
    YR(I)=Y(I)

    DO 11 J=1,I-1
    xij=X(I)-X(J)
    yij=Y(I)-Y(J)
    RO=(xij)**2+(yij)**2
    IF (RO.LE.1.DO) THEN
    GO TO 2
    ENDIF
11  CONTINUE
    WRITE(65,*)X(I),Y(I)
10  CONTINUE

    L=1

```

```

      CALL FRZAS(L)

*****
*      MOVIMIENTO BROWNIANO *
*****
      DO 20 L=1,NS
      DO 30 I=1,NP
        CALL AZARG(iseed,AX)
        CALL AZARG(iseed,AY)
C      ALGORITMO DE ERMAK PARA EL DESPLAZAMIENTO
        X(I)=X(I)+FX(I)*DT+VAR*AX
        Y(I)=Y(I)+FY(I)*DT+VAR*AY
      Z(I)=0.0
        XR(I)=XR(I)+FX(I)*DT+VAR*AX
        YR(I)=YR(I)+FY(I)*DT+VAR*AY

C      CONDICIONES PERIODICAS
        X(I)=X(I)-BOXL*DNINT(X(I)/BOXL)
        Y(I)=Y(I)-BOXL*DNINT(Y(I)/BOXL)
30      CONTINUE

C      SE GUARDAN LAS CONFIGURACIONES DE INTERES
C      La primera entrada de las C's etiqueta a las particulas

        xmod=mod(L,nfrec2)
        if(xmod.eq.0.0 .and.L.GT.NENER)then
          ki2=ki2+1

          DO 40 i=1,np
            CX(I,KI2)=XR(I)
            CY(I,KI2)=YR(I)

40      continue

C PARA GENERACION DE VIDEO
      Nom=KI2
      Call PovRay
      endif

      if(L.eq.NS)then
      DO 13 IJ=1,NP,1
      write(66,*)sngl(X(IJ)),sngl(Y(IJ))
      13 CONTINUE
      endif
        CALL FRZAS(L)

      if(L.GT.NENER1)then

C *****
C Fuerza Externa Horizontal

```



```
C DO 23 IL=1, NP, 1
C if(IL.LE.NP1)then
C FX(IL)=FX(IL)+FZA/sqrt(2.d0)
C FY(IL)=FY(IL)+FZA/sqrt(2.d0)
C endif
C if(IL.GT.NP1)then
C FX(IL)=FX(IL)-FZA2/sqrt(2.d0)
C FY(IL)=FY(IL)-FZA2/sqrt(2.d0)
C endif
C23 CONTINUE
```

```
C *****
C Fuerza Externa Vertical
DO 23 IL=1, NP, 1
if(IL.LE.NP1)then
FY(IL)=FY(IL)+FZA
endif
if(IL.GT.NP1)then
FY(IL)=FY(IL)-FZA2
endif
23 CONTINUE
endif
```

C PARAMETRO DE ORDEN DEPENDIENTE DEL TIEMPO

```
IF(L.GT.NENER)THEN
KI3=KI3+1
c TL=L*DT
DO 45 K=1, NP, 1
IO=0
IF(K.LE.NP1)THEN
DO 46 I=NP1+1, NP, 1
ROT=SQRT((X(K)-X(I))*(X(K)-X(I)))
IF(ROT.LT.RCAR)THEN
IPAR(K)=0
GOTO 45
ENDIF
IO=IO+1
46 CONTINUE
IF(K.LE.NP1.AND.IO.EQ.NP2)THEN
IPAR(K)=1
ENDIF
ENDIF
```

```
IF(K.GT.NP1)THEN
DO 47 I=1, NP1, 1
ROT=SQRT((X(K)-X(I))*(X(K)-X(I)))
IF(ROT.LT.RCAR)THEN
IPAR(K)=0
GOTO 45
ENDIF
```

```
IO=IO+1
47  CONTINUE
IF(K.GT.NP1.AND.IO.EQ.NP1)THEN
IPAR(K)=1
ENDIF
ENDIF

45  CONTINUE

PARO=0.0DO
DO 48 K=1,NP,1
PARO=PARO+IPAR(K)
48  CONTINUE

PARO=REAL(PARO)/REAL(NP)
PROMPO=PROMPO+PARO
write(18,*)L,PARO

ENDIF

20  CONTINUE

PROMPO=PROMPO/REAL(KI3)
WRITE(18,*)'PO promedio EE',prompo

      WRITE(*,*)'AL CALCULO DE LAS PROPIEDADES'

C FUNCIONES DE DISTRIBUCION RADIAL
      CALL GDR11(CX,CY,KI2)
      CALL GDR22(CX,CY,KI2)
      CALL GDR12(CX,CY,KI2)
C PERFILES DE CONCENTRACION EN LA DIRECCION
C PERPENDICULAR AL CAMPO
      CALL PERFILX1(CX,KI2)
      CALL PERFILX2(CX,KI2)
C FUNCION DE DISTRIBUCION EN LA DIRECCION
C PARALELA AL CAMPO (ESPECIE 2)
      CALL GDY22(CY,KI2)
C DESPLAZAMIENTO CUADRATICO MEDIO Y COEFICIENTE
C DE DIFUSION RADIAL
      CALL WDT1(CX,CY,KI2,DT,NFREC2)
      CALL WDT2(CX,CY,KI2,DT,NFREC2)
C DESPLAZAMIENTO CUADRATICO MEDIO Y COEFICIENTE
C DE DIFUSION PERPENDICULAR AL CAMPO (ESPECIE 1)
      CALL WDTX1(CX,KI2,DT,NFREC2)
C DESPLAZAMIENTO CUADRATICO MEDIO Y COEFICIENTE
C DE DIFUSION PARALELO AL CAMPO (ESPECIE 1)
      CALL WDTY1(CY,KI2,DT,NFREC2)

123 CONTINUE
```

```

STOP
END

C *****
SUBROUTINE FRZAS(L)
C *****
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER (NN1=200)
COMMON /FUERZAS/ FX(NN1),FY(NN1)
COMMON /POSITION/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1)
COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2
Common /Dist /Nte

OPEN(21, FILE='ter-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
ENPOT=0.d0
do 1 i=1,np
fx(i)=0.d0
fy(i)=0.d0
1 continue

do 3 i=1,NP-1

FXI=fx(i)
FYI=fy(i)

DO 2 J=I+1,NP

C A=A11*A22
IF(I.LE.NP1.AND.J.LE.NP1)THEN
A=A11*A11*EXP(ZK)
ENDIF
IF(I.LE.NP1.AND.J.GT.NP1)THEN
A=A11*A22*EXP(ZK)
ENDIF
IF(I.GT.NP1)THEN
A=A22*A22*EXP(ZK)
ENDIF
XIJ=X(i)-X(j)
YIJ=Y(i)-Y(j)

C CONVENCION DE IMAGEN MINIMA
XIJ=XIJ-BOXL*DNINT(XIJ/BOXL)
YIJ=YIJ-BOXL*DNINT(YIJ/BOXL)

RIJ=SQRT(XIJ**2+YIJ**2)
IF(RIJ.LE.1.DO)THEN

```



```

C      write(*,*)'traslape', ' L=',L,i,j
      STOP
      ENDIF

      IF (RIJ.LT.RCUT) THEN
        U=EXP(-ZK*RIJ)
        U2=A*U*(ZK*RIJ+1.DO)/RIJ**3
        ENPOT=(A*U)/RIJ+ENPOT
        FXIJ=(XIJ)*U2
        FYIJ=(YIJ)*U2
        FXI=FXI+FXIJ
        FYI=FYI+FYIJ
        FX(J)=FX(J)-FXIJ
        FY(J)=FY(J)-FYIJ
      ENDIF
2     CONTINUE
      FX(I)=FXI
      FY(I)=FYI
3     continue
c     if(L.le.20000)then
      write(21,*)L,ENPOT/REAL(NP)
c     endif
      xmod=mod(L,nfrec2)

      RETURN
      END

c     *****
      FUNCTION ZRAN(ISEED)
c     *****
c     GENERADOR DE NUMEROS ALEATORIOS
c     computers in physics
c     vol. 8, No. 1 (1994) pag.117

      implicit real*8 (a-h,o-z)
      common/semillas/iseed3,iseed2,iseed1

      mzran=iseed3-iseed1
      if(mzran.lt.0) mzran=mzran+2147483579
      iseed3=iseed2
      iseed2=iseed1
      iseed1=mzran
c     n=6906*n+1013904243
      iseed=ishft(3533*ishft(iseed,-16)+iand(iseed,65535),16)
# +3533*iand(iseed,65535)
      mzran=mzran+iseed
      zran=.5+.2328306d-9*mzran
      return

```

```

end

C *****
C SUBROUTINE AZARG(ISEED,X )
C *****
C ESTA SUBRRUTINA produce numeros al
C azar con DISTRIBUCION GAUSSIANA

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
external zran
common/semillas/iseed3,iseed2,iseed1

pi=4.0*atan(1.0)

R=zran(iseed)
S=zran(iseed)
X=SQRT(-2.0*LOG(R))*COS(2.0*PI*S)
RETURN
END

C *****
C SUBROUTINE GDR11(CX,CY,KI)
C *****
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER ( N = 200 )
PARAMETER ( NN2 = 500 )
PARAMETER (NN3=2500)
INTEGER NHIST(NN3)
DIMENSION CX(n,nn2),CY(n,nn2)
COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2

II=0
NP11=NP1-1
X1=REAL(NP1)/REAL(N)
DENS1=DENST*X1

DO 5 I=1,NN3
NHIST(I)=0
5 CONTINUE

DELTAR=0.1E0
MAXBIN=INT(BOXL/2.E0/DELTAR)
PI=4.E0*ATAN(1.E0)
NTMAX=KI

DO 20 L=1,NP1
DO 25 M=1,NP1
IF(M.EQ.L)GOTO 25

```

```

DO 40 J=1,NTMAX

XLO=CX(L,II+J)
XLT=CX(M,J)
XLOT=XLO-XLT

YLO=CY(L,II+J)
YLT=CY(M,J)
YLOT=YLO-YLT

XLOT=XLOT-BOXL*ANINT(XLOT/BOXL)
YLOT=YLOT-BOXL*ANINT(YLOT/BOXL)

ROT=SQRT(XLOT**2+YLOT**2)
NBIN=INT(ROT/DELTAR)+1
  IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
    NHIST(NBIN)=NHIST(NBIN)+1
  ENDIF
40 CONTINUE
25 CONTINUE
20 CONTINUE

C1=PI*DENS1

OPEN(50,FILE='gr11-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
DO 30 NBIN=1,MAXBIN
  RL=REAL(NBIN-1)*DELTAR
  RU=RL+DELTAR
  RT=RL+DELTAR/2.E0
  C2=C1*(RU**2-RL**2)
  GDR=REAL(NHIST(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP11)/C2
  WRITE(50,*)SNGL(RT),SNGL(GDR)
30 CONTINUE

RETURN
END

C *****
C SUBROUTINE GDR22(CX,CY,KI)
C *****
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  PARAMETER ( N = 200 )
  PARAMETER ( NN2 = 500 )
  PARAMETER(NN3=2500)
  INTEGER NHIST(NN3)
  DIMENSION CX(n,nn2),CY(n,nn2)
  COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
  COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2

```

II=0


```

X1=REAL(NP1)/REAL(N)
X2=1.0-X1
DENS2=DENST*X2
NP2=N-NP1
NP22=NP2-1

      DO 5 I=1,NN3
      NHIST(I)=0
5      CONTINUE

      DELTAR=0.1E0
      MAXBIN=INT(BOXL/2.E0/DELTAR)
      PI=4.E0*ATAN(1.E0)
      NTMAX=KI

      DO 20 L=NP1+1,N
      DO 25 M=NP1+1,N
      IF(M.EQ.L)GOTO 25
      DO 40 J=1,NTMAX

      XLO=CX(L,II+J)
      XLT=CX(M,J)
      XLOT=XLO-XLT

      YLO=CY(L,II+J)
      YLT=CY(M,J)
      YLOT=YLO-YLT

      XLOT=XLOT-BOXL*ANINT(XLOT/BOXL)
      YLOT=YLOT-BOXL*ANINT(YLOT/BOXL)

      ROT=SQRT(XLOT**2+YLOT**2)
      NBIN=INT(ROT/DELTAR)+1
      IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
      NHIST(NBIN)=NHIST(NBIN)+1
      ENDIF
40     CONTINUE
25     CONTINUE
20     CONTINUE

      C1=PI*DENS2
      OPEN(60,FILE='gr22-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')

      DO 30 NBIN=1,MAXBIN
      RL=REAL(NBIN-1)*DELTAR
      RU=RL+DELTAR
      RT=RL+DELTAR/2.E0
      C2=C1*(RU**2-RL**2)
      GDR=REAL(NHIST(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP22)/C2
c      GDRTA=GDRTA-1.DO

```

```

        WRITE(60,*)SNGL(RT),SNGL(GDR)
30    CONTINUE

        RETURN
        END

C    *****
    SUBROUTINE GDR12(CX,CY,KI)
C    *****
    IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
    PARAMETER ( N = 200 )
    PARAMETER ( NN2 = 500 )
    PARAMETER(NN3=2500)
    INTEGER NHIST(NN3)
    DIMENSION CX(n,nn2),CY(n,nn2)
    COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
    COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2

    II=0
    NP2=N-NP1
    X1=REAL(NP1)/REAL(N)
    X2=1.0-X1
    DENS2=DENST*X2

        DO 5 I=1,NN3
            NHIST(I)=0
5        CONTINUE

        DELTAR=0.1E0
        MAXBIN=INT(BOXL/2.E0/DELTAR)
        PI=4.E0*ATAN(1.E0)
        NTMAX=KI

        DO 20 L=1,NP1
            DO 25 M=NP1+1,N
C            IF(M.EQ.L)GOTO 25
            DO 40 J=1,NTMAX

                XLO=CX(L,II+J)
                XLT=CX(M,J)
                XLOT=XLO-XLT

                YLO=CY(L,II+J)
                YLT=CY(M,J)
                YLOT=YLO-YLT

                XLOT=XLOT-BOXL*ANINT(XLOT/BOXL)
                YLOT=YLOT-BOXL*ANINT(YLOT/BOXL)

                ROT=SQRT(XLOT**2+YLOT**2)

```

```

        NBIN=INT(ROT/DELTAR)+1
        IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
            NHIST(NBIN)=NHIST(NBIN)+1
        ENDIF
40    CONTINUE
25    CONTINUE
20    CONTINUE

        C1=PI*DENS2
        OPEN(70,FILE='gr12-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
        DO 30 NBIN=1,MAXBIN
            RL=REAL(NBIN-1)*DELTAR
            RU=RL+DELTAR
            RT=RL+DELTAR/2.E0
            C2=C1*(RU**2-RL**2)
            GDR=REAL(NHIST(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP1)/C2
            WRITE(70,*)SNGL(RT),SNGL(GDR)
30    CONTINUE

        RETURN
        END

C    *****
C    SUBROUTINE PERFILX1(CX,KI)
C    *****
        IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
        PARAMETER ( N = 200 )
        PARAMETER ( NN2 = 500 )
        PARAMETER(NN3=2500)
        INTEGER NHISTP(NN3)
        INTEGER NHISTN(NN3)
        DIMENSION CX(n,nn2)
        COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
        COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2

        II=0
        DO 5 I=1,NN3
            NHISTP(I)=0
            NHISTN(I)=0
5    CONTINUE
        DELTAR=0.1D0
        MAXBIN=DINT(BOXL/2.E0/DELTAR)
        NTMAX=KI-II
        DO 20 L=1,NP1
            DO 25 M=1,NP1
                DO 40 J=1,NTMAX
                    XLO=CX(L,II+J)
                    IF(XLO.GE.0.0)THEN
                        ROT=XLO

```



```

        NBIN=INT(ROT/DELTAR)+1
        IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
            NHISTP(NBIN)=NHISTP(NBIN)+1
        ENDIF
ENDIF
IF(XLO.LT.0.0)THEN
ROT=ABS(XLO)
        NBIN=INT(ROT/DELTAR)+1
        IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
            NHISTN(NBIN)=NHISTN(NBIN)+1
        ENDIF
        ENDIF
40  CONTINUE
25  CONTINUE
20  CONTINUE
    C1=BOXL
    OPEN(80,FILE='perfx1p-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
    OPEN(90,FILE='perfx1n-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
    DO 30 NBIN=1,MAXBIN
        RL=REAL(NBIN-1)*DELTAR
        RU=RL+DELTAR
        RT=RL+DELTAR/2.DO
        C2=C1*(RU-RL)
        GDRTAP=REAL(NHISTP(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP1)/C2
        GDRTAN=REAL(NHISTN(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP1)/C2
        WRITE(80,*)SNGL(RT),SNGL(GDRTAP)
    RTN=-RT
        WRITE(90,*)SNGL(RTN),SNGL(GDRTAN)
30  CONTINUE

    RETURN
    END

C *****
    SUBROUTINE PERFILX2(CX,KI)
C *****
    IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
    PARAMETER ( N = 200 )
    PARAMETER ( NN2 = 500 )
    PARAMETER(NN3=2500)
    INTEGER NHISTP(NN3)
    INTEGER NHISTN(NN3)
    DIMENSION CX(n,nn2)
    COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
    COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2
    NP2=NP-NP1
    II=0
    DO 5 I=1,NN3
        NHISTP(I)=0
        NHISTN(I)=0

```

```

5    CONTINUE
    DELTAR=0.1D0
    MAXBIN=DINT(BOXL/2.E0/DELTAR)
    NTMAX=KI-II
    DO 20 L=NP1+1,NP
    DO 25 M=NP1+1,NP
    DO 40 J=1,NTMAX
    XLO=CX(L,II+J)
    IF(XLO.GE.0.0)THEN
    ROT=XLO
    NBIN=INT(ROT/DELTAR)+1
      IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
        NHISTP(NBIN)=NHISTP(NBIN)+1
      ENDIF
    ENDIF
    IF(XLO.LT.0.0)THEN
    ROT=ABS(XLO)
    NBIN=INT(ROT/DELTAR)+1
      IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
        NHISTN(NBIN)=NHISTN(NBIN)+1
      ENDIF
    ENDIF
40   CONTINUE
25   CONTINUE
20   CONTINUE
    C1=BOXL
    OPEN(100,FILE='perfx2p-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
    OPEN(110,FILE='perfx2n-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
    DO 30 NBIN=1,MAXBIN
      RL=REAL(NBIN-1)*DELTAR
      RU=RL+DELTAR
      RT=RL+DELTAR/2.D0
      C2=C1*(RU-RL)
      GDRTAP=REAL(NHISTP(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP2)/C2
      GDRTAN=REAL(NHISTN(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP2)/C2
      WRITE(100,*)SNGL(RT),SNGL(GDRTAP)
      RTN=-RT
      WRITE(110,*)SNGL(RTN),SNGL(GDRTAN)
30   CONTINUE

    RETURN
    END

C    *****
    SUBROUTINE GDY22(CY,KI)
C    *****
    IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
    PARAMETER ( N = 200 )
    PARAMETER ( NN2 = 500 )
    PARAMETER(NN3=3500)

```

```

    INTEGER NHIST(NN3)
    DIMENSION CY(n,nn2)
    COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
    COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2

II=0
X1=REAL(NP1)/REAL(NP)
X2=1.0-X1
DENS2=DENST*X2
NP2=NP-NP1
NP22=NP2
    DO 5 I=1,NN3
        NHIST(I)=0
5    CONTINUE
    DELTAR=0.01E0
    MAXBIN=INT(BOXL/2.E0/DELTAR)
    PI=4.E0*ATAN(1.E0)
    NTMAX=KI
    DO 20 L=NP1+1,NP
    DO 25 M=NP1+1,NP
IF(M.EQ.L)GOTO 25
    DO 40 J=1,NTMAX
    YLO=CY(L,II+J)
    YLT=CY(M,J)
    YLOT=YLO-YLT
    YLOT=YLOT-BOXL*ANINT(YLOT/BOXL)
    AYLOT=ABS(YLOT)
    NBIN=INT(AYLOT/DELTAR)+1
        IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
            NHIST(NBIN)=NHIST(NBIN)+1
        ENDIF
40    CONTINUE
25    CONTINUE
20    CONTINUE
    C1=DENS2*BOXL
    OPEN(120,FILE='gy22-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
    DO 30 NBIN=1,MAXBIN
        RL=REAL(NBIN-1)*DELTAR
        RU=RL+DELTAR
        RT=RL+DELTAR/2.E0

        C2=C1*(2.E0*(RU-RL))
        GDY=REAL(NHIST(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP22)/C2
        WRITE(120,*)SNGL(RT),SNGL(GDY)
30    CONTINUE

    RETURN
    END

```



```

C *****
SUBROUTINE WDT1(CX,CY,KI,DT,NFREC)
C *****
PARAMETER ( N = 200 )
PARAMETER ( NN2 = 500 )
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION CX(N,NN2),CY(N,NN2)
COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2

TIM=REAL(NFREC)*DT
open(130,file='wt1-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
DO 10 I=1,KI-1
NTMAX=KI-I
WTX=0.d0
WTY=0.d0
WT= 0.d0
DO L=1,NP1
DO J=1,NTMAX
WTX=WTX+( CX(L,I+J)-CX(L,J) )**2
WTY=WTY+( CY(L,I+J)-CY(L,J) )**2
ENDDO
ENDDO
TIME=TIM*REAL(I)
WT=(WTX+WTY)/REAL(NTMAX)/REAL(NP1)/4.DO
DIF=WT/TIME
WRITE(130,20)TIME,DIF,WT
if(time.gt.500)goto 11
10 ENDDO
20 format(3(2x,f10.5))
11 CLOSE(130)
RETURN
END

```

```

C *****
SUBROUTINE WDT2(CX,CY,KI,DT,NFREC)
C *****
PARAMETER ( N = 200 )
PARAMETER ( NN2 = 500 )
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION CX(N,NN2),CY(N,NN2)
COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2

NP2=N-NP1
TIM=REAL(NFREC)*DT
open(140,file='wt2-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
DO 10 I=1,KI-1

```

```

    NTMAX=KI-I
    WTX=0.d0
    WTY=0.d0
    WT= 0.d0
      DO L=NP1+1,N
      DO J=1,NTMAX
        WTX=WTX+( CX(L,I+J)-CX(L,J) )**2
        WTY=WTY+( CY(L,I+J)-CY(L,J) )**2
      ENDDO
    ENDDO
    TIME=TIM*REAL(I)
    WT=(WTX+WTY)/REAL(NTMAX)/REAL(NP2)/4.DO
    DIF=WT/TIME
    WRITE(140,20)TIME,DIF,WT
      if(time.gt.500)goto 11
10  ENDDO
20  format(3(2x,f10.5))
11  CLOSE(140)
    RETURN
  END

C  *****
  SUBROUTINE WDX1(CX,KI,DT,NFREC)
C  *****
  PARAMETER ( N = 200 )
  PARAMETER ( NN2 = 500 )
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
  DIMENSION CX(N,NN2),CY(N,NN2)
  COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
  COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2
  open(150,file='wtx1-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
  TIM=REAL(NFREC)*DT
  DO 10 I=1,KI-1
    NTMAX=KI-I
    WTX=0.d0
      DO L=1,NP1
      DO J=1,NTMAX
        WTX=WTX+( CX(L,I+J)-CX(L,J) )**2
      ENDDO
    ENDDO
    TIME=TIM*REAL(I)
    WTX=(WTX)/REAL(NTMAX)/REAL(NP1)/2.DO
    DIFX=WTX/TIME
    WRITE(150,20)TIME,DIFX,WTX
      if(time.gt.500)goto 11
10  ENDDO
20  format(3(2x,f10.5))
11  CLOSE(150)
    RETURN

```

```

END

C *****
SUBROUTINE WDTY1(CY,KI,DT,NFREC)
C *****
PARAMETER ( N = 200 )
PARAMETER ( NN2 = 500 )
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION CX(N,NN2),CY(N,NN2)
COMMON /VALORES1/ DENST,RCUT,A11,A22,ZK,BOXL
COMMON /VALORES2/ NP,NP1,NS,NS2,NFREC2
open(160,file='wty1-y76.dat',STATUS='UNKNOWN')
TIM=REAL(NFREC)*DT
DO 10 I=1,KI-1
NTMAX=KI-I
WTY=0.d0
  DO L=1,NP1
  DO J=1,NTMAX
    WTY=WTY+( CY(L,I+J)-CY(L,J) )**2
  ENDDO
  ENDDO
  TIME=TIM*REAL(I)
  WTY=(WTY)/REAL(NTMAX)/REAL(NP1)/2.DO
  DIFY=WTY/TIME
  WRITE(160,20)TIME,DIFY,WTY
  if(time.gt.500)goto 11
10 ENDDO
20 format(3(2x,f10.5))
11 CLOSE(160)
RETURN
END

C*****
C          PARA LAS VISUALIZACIONES (POV-FLASH)
C*****
Character*3 Function NoSer(N)
Integer*2  N
Integer*1  N0,N1,N2

N2=N/100
N1=(N-100*N2)/10
N0=N-100*N2-10*N1

NoSer=Char(48+N2)//Char(48+N1)//Char(48+N0)

Return
End
C *****
Subroutine PovRay
C *****

```



```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
Character  Archivo*10,NoSer*3
PARAMETER (NN1=200)
PARAMETER (NN2=500)
Integer*2  Nom
Common /Dist /Nte
Common /Hist /ITipo,Nom
Common /Caja /Vcaja,XLcaja,XHcaja,XIcaja
COMMON /POSITION/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1)

1  Format (A1,1X,E13.6,A1,1X,E13.6,A1,1X,E13.6,1X,A9)
2  Format (E13.6)
3  Format (A1,1X,E13.6,A1,1X,E13.6,A10)
Archivo='vl3'//NoSer(Nom)//'.pov'

Open (Unit=1,File=Archivo,Status='Unknown')
Rewind 1

Write(1,*)
Write(1,*) '#include "colors.inc"'
Write(1,*)
c Probando
Write(1,*) '#declare Liso = texture {'
Write(1,*) 'pigment { Blue } finish {'
Write(1,*) 'ambient 0.35 diffuse 0.55'
Write(1,*) 'specular 0.25 roughness 0.01 } }'
Write(1,*)
c Incluimos las siguientes 5 lineas
Write(1,*) '#declare Lisa = texture {'
Write(1,*) 'pigment { Yellow } finish {'
Write(1,*) 'ambient 0.35 diffuse 0.55'
Write(1,*) 'specular 0.25 roughness 0.01 } }'
Write(1,*)
c Continua
Write(1,*) 'background { White }'
Write(1,*)
Write(1,*) 'camera { location'
Write(1,1) '<',0.0E+00,',',0.0E+00,',',-1.0*XLcaja,'> look_at'
Write(1,1) '<',0.0E+00,',',0.0E+00,',',0.0E+00,'>'
Write(1,*) 'angle 45 }'
Write(1,*)
Write(1,*) 'light_source {'
Write(1,1) '<',XLcaja,',',XLcaja,',',-XLcaja,'> White }'
Write(1,*)
Write(1,*) 'object{ difference {'
Write(1,*) 'box {'
Write(1,3) '<',-XHcaja,',',-XHcaja,',0.0E+00>'
Write(1,3) '<',+XHcaja,',',+XHcaja,',0.0E+00>'
Write(1,*) 'texture { pigment { White } } }'
Write(1,*) '} no_shadow }'

```

```
c Probando colorear cada especie de la mezcla binaria
  Do I=1,Nte

if(I.le.100)then
  Write(1,*)
  Write(1,*) 'object{ sphere {'
  Write(1,3) '<',X(I),',',',Y(I),',',0.0E+00>,'
  Write(1,2) 0.5d0
  Write(1,*) 'texture { Liso } } no_shadow }'
endif

if(I.gt.100)then
  Write(1,*)
  Write(1,*) 'object{ sphere {'
  Write(1,3) '<',X(I),',',',Y(I),',',0.0E+00>,'
  Write(1,2) 0.5d0
  Write(1,*) 'texture { Lisa } } no_shadow }'
endif

  End do
  Close(1)

  Return
  End

*****
* FIN DEL PROGRAMA *
*****
```