

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Arresto dinámico de una dispersión coloidal bidispersa de dos
parches: un estudio Monte Carlo Dinámico”**

TESIS

Que presenta

Roger Iván Ramírez Kantun

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

en la especialidad de

Física Aplicada

Director de Tesis:

Dr. Gabriel Guillermo Pérez Ángel

Agradecimientos

Agradezco al CONAHCYT por el apoyo económico proveído durante los cuatro años de mi programa de doctorado, a través de la beca nacional de doctorado.

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONAHCYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica. Número de proyecto: 202203069N.

Al Dr. Gabriel Pérez Ángel por aceptar ser el director de esta tesis y su gran papel como asesor durante estos años; por sus enseñanzas, por brindarme acceso a sus computadoras para hacer las simulaciones, por su paciencia y por la confianza que ha tenido en mí y mi trabajo.

Al Dr. Ramón Castañeda Priego, profesor investigador del Departamento de Ciencias e Ingenierías de la Universidad de Guanajuato, por haber desempeñado un rol fundamental en la elaboración de esta tesis y del artículo publicado. Por todos sus aportes en las discusiones sobre la física de los sistemas coloidales, por su vasta experiencia, sus consejos y enseñanzas.

A todo el personal académico y administrativo del CINVESTAV, Unidad Mérida, por los cursos impartidos, por sus enseñanzas e impacto en mi formación, así como en especial a la Lic. Zhirnay Rodríguez Pinelo y a la Lic. Yolanda Acosta por su apoyo durante cada uno de los procesos y trámites realizados en estos años.

A mi esposa, Fernanda, mis padres, Rogelio y Ángeles, al igual que a mis hermanos y abuelos por su apoyo y amor incondicional en cada etapa de mi vida. Gracias por siempre motivarme para alcanzar mis metas.

Resumen

Durante los últimos años, las dispersiones coloidales tipo *patchy* (coloides con parches) han emergido como candidatos ideales de formadores vítreos en sistemas compuestos por partículas que interactúan con potenciales no isotrópicos. Sin embargo, desde el punto de vista computacional, la caracterización de las propiedades dinámicas cercanas a la transición vítrea por medio de cualquier técnica de simulación de Dinámica Molecular puede resultar muy difícil debido a la ralentización de las dinámicas rotacional y traslacional. En consecuencia, técnicas nuevas y suplementarias son requeridas para explorar la transición al arresto de sistemas coloidales con un número más grande de partículas en una ventana de tiempo extendida. En esta contribución, mediante el método de Monte Carlo Dinámico, reportamos el arresto dinámico, tanto rotacional como traslacional, de una dispersión coloidal bidispersa tipo *patchy*, y siguiendo tres diferentes caminos sobre el plano densidad-temperatura, incluyendo altas densidades y bajas temperaturas. Aun cuando este método tiene algunas limitantes, mostramos que, incluso en la transición al arresto dinámico, nos permite extraer información dinámica válida para un sistema complejo. Por tanto, resulta ser una técnica prometedora para explorar el comienzo de la vitrificación de partículas coloidales anisotrópicas.

Abstract

During the last few years, patchy colloidal dispersions have emerged as ideal candidates as glass formers in systems composed of particles that interact with non-isotropic potentials. However, from the computational point of view, the characterization of the dynamical properties close to the glass transition via any kind of Molecular Dynamics simulation technique can be very difficult due to the slowing down of the rotational and translational dynamics. Then, new and complementary simulation techniques are required to explore the arrest transition of colloidal systems with a larger number of particles in an extended time window. In this contribution, by means of the so-called Dynamic-Monte Carlo method, we report on the dynamical arrest, both rotational and translational, of a bidisperse patchy colloidal dispersion, following three different paths along the density-temperature plane, including high densities and low temperatures. Although this method has some limitations, we show that, even at the dynamical arrest transition, it allows us to extract good dynamical data from a complex system. Therefore, it turns out to be a promising technique to explore the onset of vitrification of anisotropic colloidal particles.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Agradecimientos | I |
| Resumen | III |
| Abstract | V |
| Índice de Figuras | X |
| Índice de Tablas | XI |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. El modelo de esfera dura | 2 |
| 1.2. Coloides tipo <i>patchy</i> | 5 |
| 1.3. Antecedentes | 7 |
| 2. Marco Teórico | 11 |
| 2.1. La transición vítrea y el efecto de enjaulamiento | 11 |
| 2.2. Modelo <i>patchy</i> | 13 |
| 2.3. El método Monte Carlo Dinámico | 14 |
| 2.4. Paralelización | 21 |
| 3. Resultados y Discusión | 23 |
| 3.1. Propiedades estáticas | 23 |
| 3.1.1. Energía promedio por partícula | 24 |
| 3.1.2. Función de distribución por pares $g(r)$ | 24 |
| 3.1.3. Parámetros de orden orientacional local y global | 27 |
| 3.1.4. Tasas de aceptación reales y efectivas | 31 |
| 3.2. Propiedades dinámicas | 31 |
| 3.2.1. Desplazamiento Medio Cuadrático rotacional y traslacional | 32 |
| 3.2.2. Parte <i>self</i> de las Funciones de Dispersión Intermedias | 38 |
| Conclusiones | 53 |
| Referencias | 62 |
| A. Detalles de la expansión en Armónicos Esféricos de las funciones F^{self} | 63 |

Índice de figuras

| | | |
|-------|--|----|
| 1.1. | La gráfica del potencial HS, donde el valor $r = 1$ corresponde a un diámetro σ unitario. | 3 |
| 1.2. | Vista simplificada de la funcionalización de las partículas PMMA (núcleo de color azul oscuro) con el polímero-12 de ácido hidroxisteárico (hilos negros sobre la superficie de la partícula). | 5 |
| 1.3. | Diagrama de fases para el modelo de esfera dura, donde $\beta P\sigma^3$ es la presión reducida y ϕ la fracción de volumen. Figura tomada de: Royall <i>et al.</i> , 2023 [23]. | 6 |
| 2.1. | Ilustración del proceso de <i>enjaulamiento</i> traslacional. | 12 |
| 2.2. | Representación esquemática de ambas especies de partículas <i>patchy</i> del coloide bi-disperso. | 14 |
| 3.1. | Visualización de los 3 caminos explorados en el plano $\{\phi, T^*\}$. | 24 |
| 3.2. | Energía promedio por partícula correspondiente a los parámetros $\phi = 0.60$ y $T^* = 1.0$, del Camino 3. | 25 |
| 3.3. | Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.25$, $T^* = 1.0$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas. | 26 |
| 3.4. | Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.25$, $T^* = 0.2$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas. | 27 |
| 3.5. | Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.45$, $T^* = 1.0$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas. | 28 |
| 3.6. | Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.45$, $T^* = 0.2$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas. | 29 |
| 3.7. | Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.54$, $T^* = 1.0$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas. | 30 |
| 3.8. | Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.60$, $T^* = 1.0$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas. | 31 |
| 3.9. | Configuración del sistema correspondiente a los parámetros $\phi = 0.60$ y $T^* = 1.0$. | 32 |
| 3.10. | MSD rotacional para $T^* = 1.0, 0.2$, $\phi = 0.25$ y todos los valores de $\delta_{\theta,b}$. | 35 |
| 3.11. | MSD traslacional para $T^* = 1.0, 0.2$, $\phi = 0.25$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. | 36 |
| 3.12. | MSD rotacional para $T^* = 1.0, 0.2$, $\phi = 0.45$ y todos los valores de $\delta_{\theta,b}$. | 37 |
| 3.13. | MSD traslacional para $T^* = 1.0, 0.2$, $\phi = 0.45$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. | 38 |

| | |
|---|----|
| 3.14. MSD rotacional para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.54, 0.56, 0.58, 0.60$ y todos los valores de $\delta_{\theta,b}$. | 44 |
| 3.15. MSD traslacional para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.54, 0.56, 0.58, 0.60$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. | 45 |
| 3.16. Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.25$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto. | 45 |
| 3.17. Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 0.2$, $\phi = 0.25$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto. | 46 |
| 3.18. Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.45$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto. | 46 |
| 3.19. Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 0.2$, $\phi = 0.45$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto. | 47 |
| 3.20. Dos perspectivas de la mezcla binaria para $\phi = 0.45$ y $T^* = 0.2$; la visualización también sugiere que la mezcla está en una fase nemática. | 47 |
| 3.21. Eigenvalores del parámetro de orden nemático Q . | 48 |
| 3.22. Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.54$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto. | 49 |
| 3.23. Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.56$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto. | 50 |
| 3.24. Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.54$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto. | 51 |
| 3.25. Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.54$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto. | 52 |

Índice de tablas

| | | |
|------|---|----|
| 3.1. | Valores de \bar{Q}_4 y \bar{Q}_6 para cúmulos con geometrías simples, como se muestra en [76]. Los valores particulares para \bar{Q}_6 correspondientes a FCC y HCP son calculados en [79]. | 28 |
| 3.2. | Parámetros de orden orientacional global y local obtenidos en este trabajo. | 30 |
| 3.3. | <i>Boxing rates</i> , tasas de aceptación (\bar{a}^{raw}) y efectiva (\bar{a}^{eff}) para las partículas <i>big</i> de nuestras simulaciones. Nótese que las tasas de aceptación son siempre mayores a 0.6 y muchas de ellas incluso son cercanas a 1. Las tasas de aceptación rotacionales \bar{a}_θ son incluso mayores. | 32 |
| 3.4. | Misma información que en la Tabla 3.3, pero para la especie de partículas <i>small</i> de nuestras simulaciones. | 33 |

Capítulo 1

Introducción

Los materiales vítreos han sido conocidos por la humanidad desde la era del antiguo Egipto, y se han desarrollado y dominado una gran variedad de técnicas para trabajar con dichos materiales. Sin embargo, aun no existe una teoría física robusta que describa completamente a los vidrios, por lo que esta es una de las líneas de investigación más activas en el área de Materia Condensada. Ha habido muchos esfuerzos, tanto teóricos como experimentales, para describir la transición vítrea y el *frenado* de la dinámica durante dicho fenómeno. La importancia de la última tarea es muy alta debido a la relevancia de los sistemas vítreos en distintas áreas de aplicación e industrias [1] e incluso en el campo de la Biología [2]. La comprensión de la dinámica de los objetos en sistemas (macro y microscópicos) desordenados y muy densos es igual de importante [3]. Entre los enfoques teóricos para abordar estos problemas abiertos, se encuentran la Teoría de Acoplamiento de Modos (MCT, por sus siglas en inglés) [4] y la Ecuación de Langevin Generalizada y Auto-Consistente (SCGLE, por sus siglas en inglés) [5], las cuales han hecho grandes avances en la descripción desde primeros principios del proceso de formación de vidrios. De igual manera, muchos experimentos se han llevado a cabo y reportado, enfocado principalmente en encontrar (e incluso predecir) la temperatura T_g a la cual ocurre la transición vítrea, para una variedad de materiales [6].

En el contexto de estudios computacionales, esto es, simulaciones numéricas, es bien sabido que la mayoría de los fluidos simulados cristaliza al ser enfriados por debajo de cierta temperatura T_c , pues este proceso de cristalización implica alcanzar el mínimo de la energía libre. Ahora bien, si se pretende estudiar la transición vítrea y su dinámica, es claro que se debe evitar la cristalización para alcanzar un estado desordenado. Esto último puede ser una tarea complicada, por lo que existen distintas maneras de prevenir la cristalización y conseguir un vidrio (en el contexto de las simulaciones), como por ejemplo la aplicación de un campo externo, la introducción de algún grado de polidispersidad en el fluido, y/o por medio de un potencial de interacción que sea capaz de frustrar el ordenamiento de las partículas en una red cristalina [7]. La clase de sistemas que

implementan alguna de las alternativas anteriores son conocidos como precursores vítreos o formadores de vidrios [8], y algunos ejemplos son: esferas duras binarias, la mezcla Wahnström y la mezcla binaria Lennard-Jones del tipo Kob-Andersen [7].

Las novedosas y únicas propiedades físicas inherentes a los vidrios dependen de distintos factores, tales como la geometría y especie de las partículas constituyentes, así como del potencial de interacción en el sistema. Según lo anterior, los vidrios pueden ser clasificados como coloidales, iónicos, metales vítreos, atractivos, repulsivos, entre muchos otros [9]. Existe un gran interés en aquellos precursores vítreos con un potencial de interacción que es de naturaleza anisotrópica, esto es, una clase de interacción entre partículas que es altamente direccional (orientacional), ya que esta clase de sistemas muestran un amplio rango de fenómenos de auto-ensamblaje [10]. En este sentido, muchos modelos se han desarrollado, tanto en experimentos como simulaciones computacionales, en los cuales es posible ajustar las superficies de las partículas y así obtener un fluido anisotrópico con propiedades de auto-ensamblaje muy específicas [10, 11].

Entre los modelos anisotrópicos, las dispersiones coloidales Janus y con parches (referidas como *patchy* en la literatura y de aquí en adelante por conveniencia) han sido de las más estudiadas, lo último evidenciado por el alto número de artículos publicados en torno a ellos. Estos sistemas tan versátiles y a la vez simples, han sido capaces de reproducir muchos procesos biofísicos de auto-ensamblaje tales como la formación de membranas celulares, moléculas anfifílicas, ADN y muchos otros [12].

En un trabajo previo, hemos estudiado el arresto dinámico en un fluido Janus bidisperso mediante el algoritmo de Monte Carlo Dinámico (Dynamic Monte Carlo, DMC por sus siglas en inglés) [13], obteniendo resultados muy sólidos. Desde entonces, hemos extendido el estudio a dispersiones coloidales tipo *patchy* con una metodología mejorada y los resultados principales son ahora presentadas en esta tesis doctoral.

1.1. El modelo de esfera dura

Desde la concepción temprana de la ecuación de estado de van der Waals, hubo una clara distinción entre las dos fuerzas de interacción presentes en la fase líquida. Primero, la repulsión intensa pero de corto alcance entre los núcleos, asociada al traslape de las capas electrónicas interiores [14] y que origina el orden de corto alcance en líquidos y cristales, así como el proceso de cristalización [15]. La otra fuerza es atractiva con un rango mucho más grande que el de la repulsiva, dicta la transición gas-líquido y la densidad del estado líquido [15], a la vez que contribuye a su estabilidad.

El modelo más simple para un líquido, bastante bien estudiado y que únicamente toma en consideración la interacción repulsiva, es el modelo de esfera dura (HS, por sus siglas en inglés) [14]. En muchos sistemas con una alta densidad, la fuerza repulsiva es fundamental mientras que la atractiva es casi irrelevante, y el modelo HS (que carece de una parte atractiva) resulta ser una aproximación muy buena desde el punto de vista cualitativo para potenciales intermoleculares más complejos en los que la atracción es despreciable al compararla con la repulsión de corto alcance. El modelo HS cae dentro de la categoría de potenciales a pares y se escribe de la siguiente manera:

$$V^{\text{HS}} = \begin{cases} \infty, & \text{si } r_{ij} < \sigma \\ 0, & \text{si } r_{ij} \geq \sigma \end{cases}, \quad (1.1)$$

donde σ es el diámetro de la esfera dura y r_{ij} es la distancia centro-centro entre las partículas i y j . La gráfica del potencial HS se muestra en la Figura 1.1. Este potencial discreto, a pesar de su simplicidad, ha demostrado ser muy robusto y capaz de reproducir fenómenos físicos tales como la cristalización para valores altos de la fracción de llenado, y para la transición de tipo *jamming* [14].

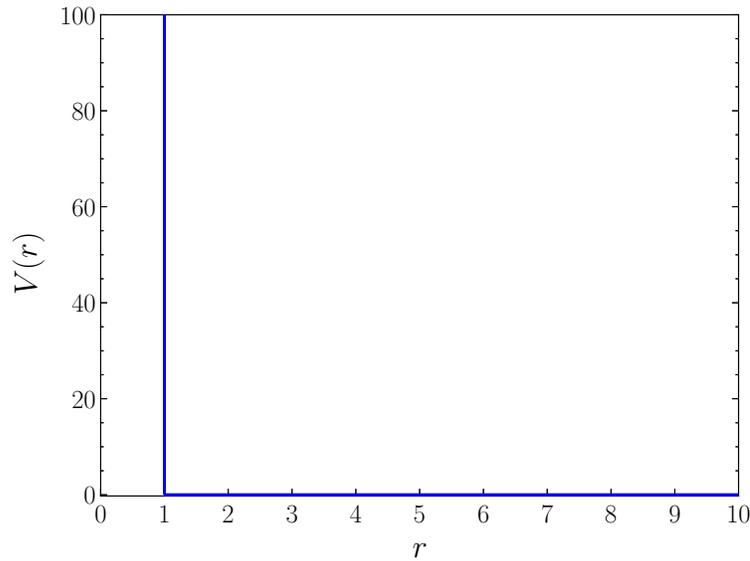


Figura 1.1: La gráfica del potencial HS, donde el valor $r = 1$ corresponde a un diámetro σ unitario.

Así como se muestra en la ecuación (1.1), este es un potencial atómico, es decir, la energía es independiente de la temperatura del sistema y las propiedades de un conjunto de partículas tipo HS están determinadas por la fracción de llenado ϕ [16], donde $\phi = N\pi\sigma^3/(6V)$, esto es, el volumen ocupado por las esferas duras dividido entre el volumen total disponible. Nótese también que en la ecuación (1.1), ya que el potencial es cero a distancias mayores que el diámetro σ , la

energía de interacción también será cero. Esto último conduce a una energía libre de Helmholtz que es puramente entrópica, y no tendrá lugar la típica competencia entre energía y entropía, por lo que la transición de fase es enteramente conducida por la entropía configuracional (el volumen total disponible para las esferas duras es lo que determina la fase del sistema) [15]. A volúmenes grandes, la fase es un gas no ideal; por otra parte, para un volumen pequeño (alta presión) la fase es cristalina.

La existencia de una transición de orden fluido-cristal en un sistema HS fue encontrada inicialmente por Alder y Wainwright en 1957 [17], y este importante trabajo constituye el primer ejemplo de dinámica molecular computacional, además de que precedía un fenómeno que sólo años más tarde fue posible corroborar experimentalmente. De manera simultánea, Wood y Jacobson en 1957 [18] repitieron los cálculos empleando el método Monte Carlo, pues los resultados previos con dicho método discrepaban de manera importante con los de Alder y Wainwright. Los nuevos resultados que obtuvieron coincidieron mejor con lo reportado por Alder y Wainwright. Sin embargo, fue muchos años después que el diagrama de fases para un fluido aproximadamente de tipo HS fue obtenido empíricamente por Pusey y van Megen en su publicación del año 1986 [19]. En dicha publicación estudiaron partículas coloidales de polimetilmetacrilato (PMMA, por sus siglas en inglés) estabilizadas estéricamente con un poli-(ácido 12 hidroxisteárico), a través de técnicas como microscopía electrónica, cristalografía y mediciones de dispersión de luz. La razón por la que hasta ese entonces no había sido posible verificar la predicción de la transición fluido-cristal, es que resulta muy complicado en términos experimentales crear un coloide en el que las partículas se comportaran aproximadamente como esferas duras. En un coloide compuesto únicamente de las partículas de PMMA sin ninguna funcionalización, las interacciones de van der Waals suelen ser lo suficientemente fuertes como para que las partículas se aglomeren, lo que conlleva a un problema de estabilidad. Al funcionalizar las partículas con el polímero mencionado (ver Figura 1.2) lo que se logra es crear una interfaz, de tan sólo una pequeña fracción del radio de partícula, que da origen a una repulsión de contacto relativamente fuerte entre las partículas, y de esta manera se estabiliza el coloide. Posteriormente muchos trabajos [20, 21, 22] se inspiraron en la publicación original de Pusey y van Megen [19]. El diagrama de fases previamente mencionado (o mejor dicho, una versión más reciente del mismo) se aprecia en la Figura 1.3 [23]

A partir de este diagrama de fases, se puede ver una región en la que un fluido y una fase policristalina pueden coexistir, lo cual ya había sido predicho por Alder y Wainwright en 1957. Dicha región está contenida en el rango $\phi_F < \phi < \phi_M$, donde $\phi_F = 0.494$ es la concentración de *congelamiento* y $\phi_M = 0.545$ es la fracción de volumen de *fusión* [16]. Es importante destacar que existe una analogía directa entre la región de coexistencia para un coloide tipo HS y la coexistencia de las fases líquida y sólida en una transición de primer orden [19].

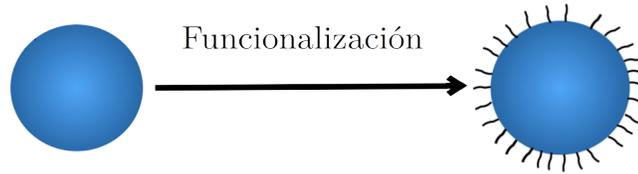


Figura 1.2: Vista simplificada de la funcionalización de las partículas PMMA (núcleo de color azul oscuro) con el polímero-12 de ácido hidroxisteárico (hilos negros sobre la superficie de la partícula).

El modelo HS es uno de los sistemas más simples en Termodinámica y dado que sus características y propiedades son bien conocidas, resulta ser un excelente punto de partida para las teorías de perturbaciones del estado líquido (ecuación de van der Waals) y para aproximaciones que pretenden modelar líquidos compuestos por partículas *suaves* [14]. De igual manera, este modelo ha servido como inspiración para distintos potenciales continuos que intentan reproducir la Física de fuerzas repulsivas intensas y de corto alcance, tales como el potencial de Weeks-Chandler-Andersen (WCA), el potencial Yukawa con apantallamiento de Coulomb, el potencial repulsivo Mie 49-50, entre otros [24]. Sin embargo, es necesario hacer el siguiente comentario sobre estos “potenciales HS continuos”: no importa que tan “rígidos” puedan llegar a ser dichos potenciales continuos (mediante sus parámetros), simplemente no serán capaces de reproducir el rango completo de fenómenos físicos asociados a un genuino potencial HS discreto. Siempre hay una pérdida implícita de información física, consecuencia del mapeo entre ambos tipos de potenciales y de la naturaleza fundamentalmente distinta de los mismos.

Después de lo que se ha mencionado sobre el potencial de esfera dura, no es coincidencia que el modelo de interacción *patchy* que usamos en las simulaciones (y que será descrito con detalle en el Capítulo 2) tenga al potencial HS como base.

1.2. Coloides tipo *patchy*

Una partícula *patchy* se define como una partícula coloidal con sitios de interacciones direccionales altamente localizados en su superficie [25], y ya que son coloidales, su rango de tamaños varía desde unos cuantos nanómetros hasta la escala de las micras. El origen de estos sitios de interacciones o discontinuidades en su superficie pueden ser de tipo químico o topológico (alguna concavidad o convexidad) [26]. En el primer caso en que el *parche* es de origen químico y atractivo, se habla de un *parche* entálpico; por el otro lado, cuando el *parche* es un patrón topológico,

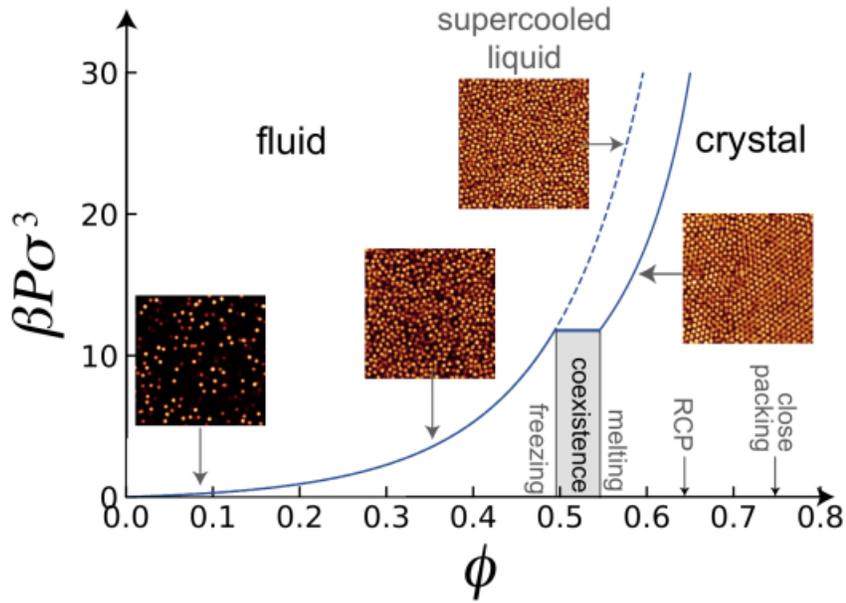


Figura 1.3: Diagrama de fases para el modelo de esfera dura, donde $\beta P\sigma^3$ es la presión reducida y ϕ la fracción de volumen. Figura tomada de: Royall *et al.*, 2023 [23].

es conocido como *parche* entrópico [26]. Las partículas tipo *patchy*, de acuerdo con la definición de Glotzer *et al.* [27], tienen al menos una superficie a través de la cual puede interactuar direccionalmente con otros *patches*. Sin embargo, se han reportado dispersiones coloidales de este tipo en las que cada partícula tiene hasta 12 *patches* distribuidos sobre su superficie, y no sólo el número de *patches* puede variar, sino que también su distribución, extensión superficial y su rango de interacción. Lo anterior se traduce en un número enorme de posibles combinaciones de los parámetros anteriores, lo cual a su vez hace posible el surgimiento de una gran variedad de propiedades y comportamientos colectivos en esta clase de coloides. Un caso particular y que también ha sido extensamente estudiado es el de las partículas Janus, las cuales tienen dos superficies con áreas equivalentes y diferenciables entre sí, ya que poseen propiedades contrastantes. Ejemplos de lo anterior son superficies hidrofóbicas/hidrofílicas, metálicas/poliméricas, con/sin carga eléctrica, orgánica/inorgánica, entre otras [11].

El primer modelo de interacción sitio-sitio fue introducido por Smith y Nezbeda en 1984 como un modelo primitivo para describir fluidos con asociación, esto es, enlaces de Hidrógeno, por medios del método Monte Carlo [28]. Las especies asociativas fueron modeladas como esferas duras con un pequeño número de sitios de interacción tipo pozo cuadrado, de manera que el núcleo de cada partícula era prácticamente “invisible” para los puntos de interacción. Este modelo fue capaz de reproducir con éxito y de manera cualitativa las propiedades básicas de fluidos asociados, y desde entonces muchos otros modelos comenzaron a surgir para estudiar sistemas cada vez más

complejos, tales como un modelo primitivo de agua [29], la transición de fase fluido-fluido de proteínas globulares [30], fluidos en los que las características angulares y radiales de los parches son independientes [31], un modelo de sílice donde los átomos de silicio y oxígeno son modelados como esferas duras con sitios de enlace [32], entre muchos otros.

La relevancia de las partículas *patchy* (en general aquellas con interacciones anisotrópicas) y el gran interés que han despertado se debe a que tienen un amplio espectro de aplicaciones en distintas áreas, como por ejemplo: materia blanda, biología molecular, virología, materia activa, entre muchas otras. Gran parte de las aplicaciones de las partículas *patchy* se basan en la idea de utilizarlas como bloques en el autoensamblaje de estructuras meso o incluso macroscópicas más complejas, que a su vez pueden ser usadas en campos como el de la fotónica, electrónica o en la fabricación de sensores [33]. Por otro lado, algunas aplicaciones se basan en la anisotropía de esta clase de partículas, característica que se aprovecha en el encendido/apagado de *displays*, en materiales que pueden regenerarse a sí mismos o incluso en el transporte y la liberación controlada de fármacos [11].

1.3. Antecedentes

Para estudiar la dinámica de un sistema complejo (como un coloide Janus o tipo patchy) mediante métodos computacionales, la Dinámica Molecular (DM) y la Dinámica Browniana (DB) son los dos algoritmos que se suelen implementar por defecto [34]. Estos algoritmos han sido optimizados durante las últimas décadas y al mismo tiempo, las capacidades de cómputo también han incrementado, lo cual queda en evidencia gracias a la gran cantidad de trabajos recientes que recurren a ellos [35, 36, 37, 38, 39, 40]. Sin embargo, existen unas pocas pero relevantes limitaciones que son inherentes a los métodos de DM y DB:

- No hay una manera directa de usar potenciales de interacción discretos, y alguna clase de *mapeo* hacia un potencial continuo es requerido [41].
- Al introducir grados de libertad rotacionales, la complejidad de los códigos incrementa significativamente.
- Para simular coloides considerando los efectos del medio en el que las partículas están inmersas, es decir, interacciones hidrodinámicas, y en el régimen de tiempo difusivo, las simulaciones de DM requieren la inclusión explícita de las moléculas del solvente.

Sobre el primer punto, se debe aclarar que DM con potenciales discontinuos y partículas con simetría distinta a la esférica ya ha sido implementada utilizando una variante del enfoque de

dinámica por eventos (*event driven* en la literatura), lo cual requiere del uso de un algoritmo muy complejo y no paralelizable [42]. A pesar de ello, Marín-Aguilar *et al.*, recientemente implementaron una técnica de simulación *event driven* para examinar tanto la dinámica rotacional como traslacional en modelos de Kern-Frenkel vítreos [43]. Sin embargo, vale la pena mencionar que el desarrollo de técnicas de simulación alternativas complementarias para modelar potenciales *patchy* discretos permitirá explorar una diversidad mayor de dispersiones coloidales no isotrópicas incluso bajo condiciones termodinámicas fuera del equilibrio o cerca de este punto. Sobre la complejidad de las simulaciones de DM cuando interacciones orientacionales son permitidas, esta aumenta debido a la adición del término de torque en la ecuación de movimiento, junto con la integración para la evolución de los ángulos de Euler (equivalente a la evolución de las matrices de rotación). Por tanto, la integración numérica para cada paso en el tiempo requerirá un mayor tiempo computacional. Otro factor que favorece al método Monte Carlo Dinámico por sobre DM o DB (relacionado con la primera limitante mencionada), es que la manera más simple de modelar una interacción orientacional es a través de un potencial discreto. Como ya se ha mencionado, alguna clase de mapeo es necesaria para modelar las propiedades más relevantes de un potencial discreto hacia una forma continua [36, 39, 41, 44, 45, 46, 47]. Como consecuencia de la naturaleza distinta de los potenciales discretos y continuos, una comparación directa no es 100 % precisa: a pesar de que el mapeo permite al potencial continuo reproducir muchas propiedades similares, siempre hay una pérdida de información. Debe notarse que normalmente en ninguno de estos esquemas simulacionales se incluyen explícitamente las interacciones hidrodinámicas. Se puede aun así argumentar que una simulación de DM con solvente explícito al menos aproxima estos efectos, sólo que, para tener una aproximación realista se necesitaría simular una cantidad gigantesca de partículas del solvente por cada partícula coloidal.

Desde la década de los 90's, algunos trabajos iniciales fueron publicados sobre la posibilidad de emplear el algoritmo MC para obtener información dinámica cuantitativa de sistemas termodinámicos, en el límite de desplazamientos muy pequeños [48, 49, 50]. Estos esfuerzos demostraron ser exitosos y motivaron a la comunidad para seguir explorando esta novedosa alternativa a la DM y DB. Algoritmos más avanzados, catalogados como Monte Carlo Dinámico (DMC, por sus siglas en inglés) fueron desarrollados en los años siguientes, y muchos trabajos comparando sus resultados con aquellos obtenidos mediante la DB han sido publicados desde entonces, mostrando que, de hecho, existe una equivalencia entre ambos métodos bajo las circunstancias correctas [51, 52, 53, 54, 55]. Se debe recalcar que aquí estamos hablando de información dinámica; el método Monte Carlo ha servido para obtener información estática desde su publicación hace ya 71 años.

El método DMC incluso ha sido utilizado exitosamente en años recientes para obtener información sobre la dinámica de sistemas que se encuentran fuera del equilibrio [54, 56]. En este trabajo empleamos una versión ligeramente modificada del algoritmo primeramente publicado por Romano

y colaboradores, diseñado para mapear el número de pasos Monte Carlo hacia una escala de tiempo Browniano equivalente [52]. Los autores mostraron que el reescalamiento correcto da origen a un “tiempo Monte Carlo” bien definido, consistente bajo cambios de parámetros. A pesar de que el DMC original fue diseñado para ser utilizado en sistemas muy diluidos, ha habido mejoras y extensiones de gran importancia para el algoritmo, particularmente basados en la versión propuesta por Patti y Cuetos en 2012 [57]. Tales extensiones al algoritmo han demostrado ser útiles para investigar la dinámica de sistemas complejos, como cubos y cuboides coloidales [58, 59], e incluso para estudiar la Microreología activa de suspensiones coloidales [60].

En el presente trabajo, mostramos que es posible usar el método DMC para estudiar el arresto dinámico de una dispersión coloidal; donde aquí damos como muestra un sistema bidisperso del tipo *patchy*, constituido por partículas con un parche en cada polo y a bajas temperaturas y/o altas fracciones de llenado. El método DMC nos permite obtener las propiedades estáticas usuales del sistema de interés, es decir, la función de distribución por pares $g(r)$, los parámetros de orden orientacional local y global \bar{Q}_4 , \bar{Q}_6 , \bar{q}_4 y \bar{q}_6 , y la energía promedio por partícula. Adicionalmente, también se pueden extraer resultados dinámicos como los desplazamientos medios cuadráticos (MSD, por sus siglas en inglés) rotacional y traslacional, y la parte *self* de las funciones de dispersión intermedia (ISF, por sus siglas en inglés) F^{self} . Los resultados estáticos se obtienen por defecto a partir del algoritmo MC “tradicional” que sirve como base para la variante DMC, y son mostrados como una confirmación de la validez física de los cálculos, aunque en el sistema considerado también nos permiten detectar ciertas peculiaridades en su comportamiento. Es bien sabido que el MC estándar, cuando se permiten movimientos que carecen de significado físico, es más rápido en alcanzar la termalización y no hay ninguna diferencia perceptible (fuera de las barras de error) entre los resultados obtenidos mediante la variante DMC o un MC estándar con movimientos no físicos. Respecto a esto último, se debe agregar que siempre y cuando se respeten las condiciones de ergodicidad, reversibilidad y balance detallado, los resultados de cualquier método MC tienen que ser idénticos. Ahora, sobre la información dinámica, las curvas de MSD y F^{self} son las más interesantes que aquí se muestran. Estas últimas son reescaladas y muestran el *frenado* de la dinámica cuando el sistema se aproxima a la transición vítrea, y a partir de su consistencia podemos evaluar qué tan apropiado es el método en este límite particular. Es necesario enfatizar que en este trabajo no reportamos una comparación extensiva con, por ejemplo, simulaciones de DB, ya que lidiamos con partículas que interactúan entre sí mediante un potencial *patchy* discreto.

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo se describen algunos de los conceptos más importantes y que resultan básicos para el desarrollo de la presente tesis doctoral. Entre estos se encuentran los fenómenos de transición vítrea, el efecto *caging* o *enjaulamiento* (por su traducción al español), el potencial *patchy* utilizado en las simulaciones y los aspectos más relevantes del método Monte Carlo Dinámico.

2.1. La transición vítrea y el efecto de enjaulamiento

La transición vítrea tiene lugar cuando un sistema es enfriado y/o comprimido a una velocidad lo suficientemente alta, de modo que el proceso de cristalización se evita completamente y la dinámica del sistema es ralentizada o *arrestada* por largas escalas de tiempo. La pérdida de movilidad —aumento súbito de la viscosidad en el caso de líquidos— de las partículas del sistema es causada principalmente por las *jaulas* que los vecinos más cercanos forman alrededor de sus posiciones, impidiendo que la partícula escape de ellas [61] como se muestra en la Figura 2.1. El fenómeno anterior es conocido como *enjaulamiento*, y no es permanente, pues eventualmente cualquiera de estas partículas enjauladas logra escapar, sólo para ser atrapada por una nueva jaula formada por sus nuevos vecinos. Vale la pena agregar que el enjaulamiento descrito es de origen traslacional, pero un análogo rotacional puede ocurrir para potenciales anisotrópicos cuando las orientaciones actuales de los vecinos más cercanos son tales que cualquier rotación grande que intente la partícula atrapada no será permitida por ellas. Hay una gran cantidad de sistemas de interés que bajo las condiciones correctas presentan esta clase de dinámica vítrea, pero aquellos con potenciales anisotrópicos, tales como los coloides tipo *patchy* y Janus, han probado ser unos de los más interesantes [8, 62, 63, 64, 65, 66].

La distinción entre las dos clases de enjaulamiento, traslacional y rotacional, introduce la si-

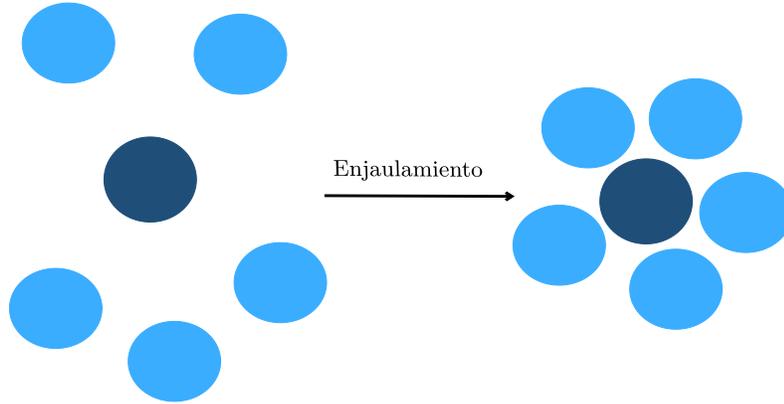


Figura 2.1: Ilustración del proceso de *enjaulamiento* traslacional.

guiente pregunta: ¿cuál de las dos formas de arresto dinámico se presenta primero en fluidos con interacciones anisotrópicas? Algunos trabajos experimentales han sido publicados en torno a la pregunta anterior, tal como el experimento realizado por Yunker *et al.* [64] en el cual estudiaron las propiedades vibracionales de “vidrios elipsoidales” en 2D, y encontraron que los modos rotacionales y traslacionales son favorecidos por las partículas en función de sus relaciones de tamaño y aspecto. Zheng *et al.* [65] estudiaron suspensiones bidimensionales de estos mismos elipsoides coloidales cercanas a la transición vítrea, y descubrieron que el arresto rotacional ocurre a una densidad más baja que el traslacional. En años más recientes se han estudiado estos sistemas elipsoidales en tres dimensiones [67, 68], y la evidencia muestra que existe un estado conocido como “vidrio líquido” en el que las rotaciones se encuentran “congeladas”, mientras que las traslaciones no se ven limitadas. Entre los esfuerzos teóricos por entender la dinámica de la transición vítrea en sistemas anisotrópicos, destaca el llevado a cabo por Letz, Schilling y Latz [69]. Por medio de la Teoría de Acoplamiento de Modos (MCT, por sus siglas en inglés), los autores calcularon el diagrama de fases para la transición vítrea en un sistema tridimensional de elipsoides con distintas relaciones de aspecto y fracciones de llenado. Entre sus hallazgos destaca la existencia de una transición vítrea cerca de la línea de inestabilidad nemática (línea que separa las fases isotrópica y nemática en el diagrama fracción de llenado contra relación de aspectos), en la que los elipsoides muestran un orden nemático, mientras que el centro de masas permanece ergódico.

Cuando en un sistema se presenta alguno de los dos tipos de arresto dinámico anteriores, es posible detectarlo al analizar las curvas de MSD (desplazamiento medio cuadrático, en inglés), rotacionales y traslacionales, así como también las gráficas de las distintas componentes de las funciones F^{self} . En el caso de las curvas MSD rotacionales, el arresto se manifiesta cuando el valor de saturación no se alcanza, o bien, se encuentra una aproximación retardada a la saturación, que se identifica por la aparición en la curva del MSD de una región de baja pendiente, pero separada

del valor de saturación. Dicho valor de saturación puede variar, dependiendo de la definición elegida para esta cantidad. En el caso traslacional, el arresto se presenta como una *meseta* o un aplanamiento de la curva, alejándose drásticamente de la pendiente $m = 1$ asociada al régimen difusivo. Por último, para las funciones F^{self} ocurre algo similar al caso traslacional del MSD, pues el decaimiento clásico de las curvas hasta el valor cero toma un tiempo mucho mayor y también puede aparecer una *meseta*. Estos tres comportamientos, típicas señales del arresto dinámico rotacional y/o traslacional, se mostrarán en el Capítulo 3 y en las secciones correspondientes a cada resultado.

2.2. Modelo *patchy*

El modelo del sistema consiste en un coloide bidisperso de partículas con un núcleo HS e interacciones *patchy*, con un parche atractivo en cada polo y con un número igual de partículas “grandes” y “pequeñas” (*big* y *small* respectivamente en inglés, y de aquí en adelante por conveniencia), ver Figura 2.2. Las simulaciones se realizan en la colectividad canónica NVT usando la versión tradicional del algoritmo de Metropolis, el número total de partículas es $N = 8192$. Para casos en los que se cambia T^* , la fracción de llenado total ϕ está fija en valores del 25 % (Camino 1) y 45 % (Camino 2), ver Figura 3.1. La temperatura reducida T^* inicia en un valor de 1.0 y se permite termalizar al sistema antes de obtener los resultados, y posteriormente el fluido es *enfriado* abruptamente a una temperatura de 0.5. Luego, se repite el proceso desde 0.5 hasta 0.2. Adicionalmente, se exploró el camino alternativo de fijar $T^* = 1.0$ e incrementar la fracción de llenado desde un valor del 54 % hasta el 60 % en pasos de 2 % (Camino 3); lo anterior puede visualizarse en la Figura 3.1. La escala de longitud está determinada por el diámetro promedio de las partículas $\bar{\sigma} = 1.0$, y los diámetros son tales que cumplen:

$$\frac{\sigma_b}{\sigma_s} = 1.4, \quad (2.1)$$

donde $\sigma_b = 1.16666$ es el diámetro de la especie *big* y $\sigma_s = 0.83334$ el de la *small*, y los subíndices ‘b’ y ‘s’ denotan respectivamente a cada especie. La razón de diámetros mostrada en la ec. (2.1) fue elegida porque ya se ha demostrado antes que es capaz de frustrar la cristalización en sistemas compuestos de esferas duras con fracciones de llenado tan altas como $\phi \approx 0.662$ [70]. El rango de la interacción *patchy* es relativamente corto con un valor de $\Delta = 0.2\bar{\sigma}$. El potencial usado en las simulaciones es una combinación del potencial de esfera dura descrito previamente en la ec. (1.1), V^{HS} :

$$V^{\text{HS}} = \begin{cases} \infty, & \text{si } r_{ij} < \sigma_{ij} \\ 0, & \text{si } r_{ij} \geq \sigma_{ij} \end{cases}, \quad (2.2)$$

y el potencial *patchy* V^{patchy} (modelo de Kern-Frenkel) [31], el cual depende de la distancia relativa r_{ij} y la orientación entre los parches de las partículas i y j . Definiendo $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$:

$$V^{\text{patchy}} = \begin{cases} -\epsilon, & \text{si: } \begin{cases} \sigma_{ij} < r_{ij} \leq \sigma_{ij} + \Delta \text{ y} \\ |\hat{\mathbf{n}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i| > \cos \theta_0 \text{ y} \\ |\hat{\mathbf{n}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j| > \cos \theta_0 \end{cases} \\ 0, & \text{si alguna de las condiciones anteriores falla.} \end{cases} \quad (2.3)$$

El vector unitario $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$ conecta los centros de las partículas i y j , $\hat{\mathbf{u}}_i$ y $\hat{\mathbf{u}}_j$ son los vectores que definen la orientación de los parches de sus respectivas partículas, y θ_0 es el ángulo de semiapertura de los parches, tal y como se aprecia en las Figuras 2.2(a) y 2.2(b) para una partícula *big* y *small*, respectivamente. Hemos tomado $\theta_0 = \pi/6$; valor que implica una cobertura superficial dada por $\chi = (1 - \cos \theta_0) = 13.2\%$.

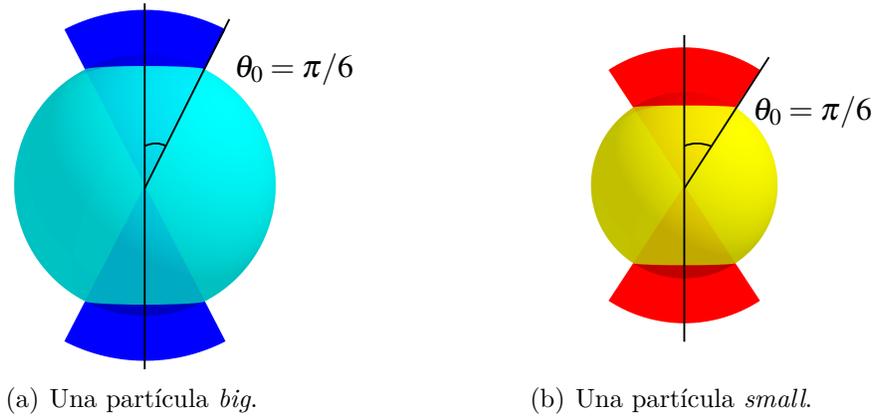


Figura 2.2: Representación esquemática de ambas especies de partículas *patchy* del coloide bidisperso.

2.3. El método Monte Carlo Dinámico

En términos generales, se puede decir que el algoritmo DMC no difiere mucho del Monte Carlo “estándar” [71]. La diferencia principal radica en que, para que exista una convergencia entre el número de pasos Monte Carlo y el tiempo Browniano t_B , no se permite la utilización de movimientos carentes de significado físico. Lo anterior equivale a decir que movimientos de intercambio de posiciones entre partículas, aceptados con cierta probabilidad, así como movimientos en cúmulos

de partículas, están prohibidos. Si además se impone que el ancho de los pasos MC traslacionales o rotacionales, $\delta_{(l,\theta)}$, sea lo suficientemente pequeño y el sistema esté diluido, la convergencia entre pasos MC y tiempo Browniano será correcta.

En el algoritmo DMC utilizado en esta tesis (el cual está basado en el publicado en [52], que a su vez es una extensión del trabajo de Sanz y Marenduzzo en 2010 [51]), sólo permitimos que las partículas realicen movimientos con significado físico. El ancho de paso traslacional máximo, δ_l y su análogo rotacional δ_θ derivado del anterior, también son fijados en valores relativamente pequeños para poder lograr la antes mencionada convergencia de los resultados hacia una escala temporal Browniana. Es necesario comentar que en términos de los pasos generales del algoritmo, tanto el mostrado en el presente trabajo como aquel publicado por Romano *et al.* en [52] son esencialmente los mismos. La principal diferencia entre ambos es la definición que nosotros elegimos para el MSD rotacional, y ya que esta difiere; las ecuaciones de reescalamiento temporal (que serán desarrolladas más adelante) son ligeramente diferentes a las obtenidas por los autores mencionados. Otra diferencia menor es que nuestro sistema es una mezcla binaria, por lo que hay más ecuaciones para recalcular las δ 's (como se verá después) debido a la presencia de una segunda especie. Por lo tanto, ya que existen dos tamaños de partículas en la mezcla bidispersa, cada especie tendrá su propio δ_l y δ_θ , esto es, tendremos el conjunto de parámetros $\delta_{l,b}$, $\delta_{l,s}$, $\delta_{\theta,b}$ y $\delta_{\theta,s}$ donde se sigue la misma convención anteriormente descrita para los subíndices 'b' y 's'.

Consideremos ahora la obtención de las ecuaciones de reescalamiento: en un sistema tridimensional con una única especie esférica, el MSD traslacional, $W^{\text{trn}}(t_B)$, para tiempos cortos o en situaciones muy diluidas está definido por:

$$W^{\text{trn}}(t_B) = 6D_0^{\text{trn}}t_B, \quad (2.4)$$

donde D_0^{trn} es el coeficiente de difusión traslacional y t_B es el tiempo Browniano equivalente (físico) para cada paso MC. Para el caso traslacional con partículas de simetría esférica, la relación de Stokes-Einstein da una expresión para D_0^{trn} en el límite de dilución infinita [72]:

$$D_0^{\text{trn}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta\sigma} = \frac{k_B T}{\gamma^{\text{trn}}}, \quad (2.5)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, η la viscosidad del medio y σ el diámetro de las partículas; mientras que $\gamma^{\text{trn}} \equiv 3\pi\eta\sigma$ es el coeficiente de fricción, el cual hemos tomado como 1 para partículas esféricas con $\sigma = 1$, fijando así las unidades de tiempo.

Para un único paso MC exitoso en la dirección x , se tiene que:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_{\text{un paso MC}} = \frac{\int_{-\delta_l}^{\delta_l} x^2 dx}{\int_{-\delta_l}^{\delta_l} dx} = \frac{\delta_l^2}{3}. \quad (2.6)$$

Aquí la δ_l es el desplazamiento en la dirección de x , y ya que en cualquiera de las otras direcciones, los promedios son los mismos, se puede escribir directamente que en tres dimensiones:

$$\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_{\text{un paso MC}} = \delta_l^2. \quad (2.7)$$

La idea básica del DMC es el establecer que la ec. anterior, válida para un paso MC, se puede extender a múltiples pasos MC si tomamos en cuenta la razón de aceptación \bar{a}_l . Así, tomamos en consideración todos los pasos traslacionales aceptados, asumiendo una situación estacionaria, en la que la aceptación promedio \bar{a}_l , es independiente del tiempo [52]:

$$\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle = W^{\text{trn}} = \bar{a}_l n_l \delta_l^2, \quad (2.8)$$

con n_l como el número total de intentos de movimientos traslacionales MC. En cierto sentido, el uso de la razón de aceptación trata de regresarnos del coeficiente de difusión a tiempo largo, que incluye los efectos de las interacciones coloide-coloide, al de tiempo corto, que asume un sistema infinitamente diluido. Luego, usando la relación de Stokes-Einstein e igualando (2.4) y (2.8), se obtiene:

$$t_B = \frac{\bar{a}_l 3\pi\eta\sigma\delta_l^2}{6k_B T} n_l = \frac{\bar{a}_l \gamma^{\text{trn}} \delta_l^2}{6k_B T} n_l. \quad (2.9)$$

Por tanto, la ec. (2.9) relaciona directamente la escala de tiempo física con el número de movimientos MC de la simulación, a través de la aceptación promedio y el cuadrado del ancho de paso traslacional. Se debe tener en cuenta que esta conexión lineal entre el tiempo y número de barridos MC, usando \bar{a}_l y δ_l , sigue siendo una aproximación, únicamente válida para δ_l 's lo suficientemente pequeñas y \bar{a}_l grandes.

Para obtener el análogo rotacional de la ec. (2.9), es necesario considerar las posibles rotaciones en el sistema. Sea θ una rotación alrededor de un eje arbitrario (aleatorio) $\hat{\mathbf{n}}$; lo que resulta interesante es medir la separación angular inducida, Θ , entre la orientación inicial de algún eje dado, y su orientación después de esta rotación aleatoria. Por simplicidad se elige $\hat{\mathbf{z}}$ como el eje de interés, dado que $\hat{\mathbf{n}}$ es promediado en todas las direcciones. A partir de la matriz de rotaciones $\tilde{R}(\theta, \hat{\mathbf{n}})$, es posible escribir el coseno de Θ :

$$\cos \Theta = \hat{\mathbf{z}}^T \tilde{R}(\theta, \hat{\mathbf{n}}) \hat{\mathbf{z}} = \cos \theta + n_z^2 (1 - \cos \theta), \quad (2.10)$$

donde $\hat{\mathbf{z}}^T$ es la traspuesta de $\hat{\mathbf{z}}$ y n_z^2 es el cuadrado de la componente z de $\hat{\mathbf{n}}$. Ahora, al promediar a la ec. (2.10) sobre todas las direcciones posibles de $\hat{\mathbf{n}}$, y sabiendo que $\langle n_k^2 \rangle_{\hat{\mathbf{n}}} = 1/3$ se cumple para cualquier dirección k :

$$\langle \cos \Theta \rangle_{\hat{\mathbf{n}}} = \cos \theta + \frac{1}{3}(1 - \cos \theta) = \frac{1}{3}(2 \cos \theta + 1). \quad (2.11)$$

Si sólo se consideran pequeñas rotaciones θ , se pueden expandir en series los cosenos de ambos ángulos:

$$\langle \cos \Theta \rangle_{\hat{\mathbf{n}}} \cong 1 - \frac{\langle \Theta^2 \rangle_{\hat{\mathbf{n}}}}{2} = \frac{1}{3}(2 - \theta^2 + 1 + \dots), \quad (2.12)$$

$$\langle \Theta^2 \rangle_{\hat{\mathbf{n}}} \cong \frac{2}{3}\theta^2. \quad (2.13)$$

Esto quiere decir que una secuencia de rotaciones $\{\theta_i\}$, realizadas sobre ejes de dirección aleatoria, resulta en un ángulo polar promedio Θ . Puesto que θ puede tomar valores en el intervalo de $-\delta_\theta$ hasta δ_θ , se sigue un procedimiento similar al seguido para el caso traslacional de la ec. (2.6):

$$\langle \Theta^2 \rangle_{\hat{\mathbf{n}}, \theta} = \frac{2 \int_{-\delta_\theta}^{\delta_\theta} \theta^2 d\theta}{3 \int_{-\delta_\theta}^{\delta_\theta} d\theta} = \frac{2 \delta_\theta^2 / 3}{3 \cdot 2} = \frac{2}{9} \delta_\theta^2. \quad (2.14)$$

El MSD rotacional, $W^{\text{rot}}(t_B)$, puede tener distintas definiciones y la seleccionada para este trabajo es:

$$W^{\text{rot}}(t_B) \equiv \langle 1 - P_2(\cos \Theta) \rangle = \left\langle 1 - \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Theta - 1) \right\rangle, \quad (2.15)$$

donde $P_2(\cos \Theta)$ es el segundo polinomio de Legendre. Para tiempos muy cortos, el MSD rotacional se puede escribir de la siguiente manera [73]:

$$W^{\text{rot}}(t_B) = 4D_0^{\text{rot}}t_B, \quad (2.16)$$

donde D_0^{rot} es el coeficiente de difusión en dilución infinita y está dado por la ecuación de Stokes-Einstein-Debye para partículas esféricas como [74]:

$$D_0^{\text{rot}} = \frac{k_B T}{\pi \eta \sigma^3}. \quad (2.17)$$

El factor de 4 en vez de 6 que aparece en la ec. (2.16) proviene de nuestra definición de difusión, pues ahora es sobre la superficie de la esfera, que para distancias muy cortas podemos aproximar por un plano. A partir de la relación existente entre $W^{\text{rot}}(t_B)$ y la ec. (2.10), así como considerando

todos los movimientos rotacionales aceptados, se puede escribir:

$$\langle \Theta^2 \rangle_{\hat{n}, \theta} = W^{\text{rot}}(t_B) = \frac{2}{9} \bar{a}_\theta n_\theta \delta_\theta^2, \quad (2.18)$$

con \bar{a}_θ como la tasa de aceptación promedio para movimientos rotacionales y n_θ como el número total de rotaciones intentadas. Al combinar a la ec. (2.16) y ec. (2.18) y reemplazando D_0^{rot} (dado por la ec. (2.17)), finalmente se obtiene el análogo rotacional de la ec. (2.9):

$$t_B = \frac{\bar{a}_\theta \pi \eta \sigma^3 \delta_\theta^2}{18 k_B T} n_\theta. \quad (2.19)$$

En ambas ecuaciones, (2.9) y (2.19), la temperatura reducida $T^* = k_B T / \epsilon$ es definida por conveniencia, y $\epsilon = 1.0$ define las unidades de energía en el fluido:

$$t_B = \frac{\bar{a}_l 3 \pi \eta \sigma \delta_l^2}{6 \epsilon T^*} n_l = \frac{\bar{a}_l \gamma^{\text{trn}} \delta_l^2}{6 \epsilon T^*} n_l, \quad (2.20)$$

$$t_B = \frac{\bar{a}_\theta \pi \eta \sigma^3 \delta_\theta^2}{18 \epsilon T^*} n_\theta. \quad (2.21)$$

Las ecuaciones anteriores se obtuvieron para el caso monodisperso, pero llevarlas al caso de interés con dos especies, *big* y *small*, es un proceso directo de simplemente agregar las etiquetas correspondientes 'b' o 's' a las cantidades que cambian para cada uno de los tamaños de partícula:

$$t_{B,(b,s)} = \frac{\bar{a}_{l,(b,s)} 3 \pi \eta \sigma_{(b,s)} \delta_{l,(b,s)}^2}{6 \epsilon T^*} n_{\text{trn}}, \quad (2.22)$$

$$t_{B,(b,s)} = \frac{\bar{a}_{\theta,(b,s)} \pi \eta \sigma_{(b,s)}^3 \delta_{\theta,(b,s)}^2}{18 \epsilon T^*} n_{\text{rot}}. \quad (2.23)$$

Algunas simplificaciones finales se pueden realizar. Primero, debido a que la probabilidad de realizar un intento de traslación o rotación está fija en un 50%, se puede introducir el número total de pasos MC n_{tot} con un factor de 1/2. También se realiza la sustitución de la definición γ^{trn} en ambas ecuaciones, por lo que se multiplica y divide por el diámetro promedio de las partículas, que en este sistema toma el valor $\bar{\sigma} = 1.0$:

$$t_{B,(b,s)} = \frac{\bar{a}_{l,(b,s)} 3 \pi \eta \bar{\sigma} \sigma_{(b,s)} \delta_{l,(b,s)}^2}{12 \bar{\sigma} \epsilon T^*} n_{\text{trn}}, \quad (2.24)$$

$$t_{B,(b,s)} = \frac{\bar{a}_{\theta,(b,s)} \pi \eta \bar{\sigma} \sigma_{(b,s)}^3 \delta_{\theta,(b,s)}^2}{36 \bar{\sigma} \epsilon T^*} n_{\text{rot}}. \quad (2.25)$$

Luego, para el caso rotacional de la ec. (2.21), también se multiplica y divide por un factor de 3:

$$t_{B,(b,s)} = \frac{\bar{a}_{l,(b,s)} 3\pi\eta\bar{\sigma}\sigma_{(b,s)}\delta_{l,(b,s)}^2}{12\bar{\sigma}\epsilon T^*} n_{\text{trn}}, \quad (2.26)$$

$$t_{B,(b,s)} = \frac{\bar{a}_{\theta,(b,s)} 3\pi\eta\bar{\sigma}\sigma_{(b,s)}^3\delta_{\theta,(b,s)}^2}{(3)36\bar{\sigma}\epsilon T^*} n_{\text{rot}}. \quad (2.27)$$

Finalmente, recordando que anteriormente se fijaron los valores de $\epsilon = 1.0$, y $\gamma^{\text{trn}} \equiv 3\pi\eta\sigma = 1.0$ para $\sigma \equiv \bar{\sigma} = 1.0$, se llega a:

$$t_{B,(b,s)} = \frac{\bar{a}_{l,(b,s)}\sigma_{(b,s)}\delta_{l,(b,s)}^2}{12T^*} n_{\text{tot}}, \quad (2.28)$$

$$t_{B,(b,s)} = \frac{\bar{a}_{\theta,(b,s)}\sigma_{(b,s)}^3\delta_{\theta,(b,s)}^2}{108T^*} n_{\text{tot}}. \quad (2.29)$$

Este último par de ecuaciones, (2.28) y (2.29), es el que hace posible el reescalamiento de las curvas MSD traslacional y rotacional, al igual que de las F^{self} . No se debe perder de vista que estas últimas ecuaciones son válidas sólo para los parámetros aquí usados, mientras que las ecuaciones generales son (2.22) y (2.23).

Resulta que para el método DMC es muy importante asegurar que la evolución temporal de los modos rotacional y traslacional esté sincronizada para ambas especies de partículas, *big* y *small*. Esto último se logra fijando el valor de $\delta_{l,b}$ y ajustando el resto de las deltas después de una corrida pre-producción lo suficientemente larga y de acuerdo al siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\delta_{l,s} = \sqrt{\frac{\bar{a}_{l,b}\sigma_b}{\bar{a}_{l,s}\sigma_s}} \delta_{l,b}, \quad (2.30)$$

$$\delta_{\theta,b} = 3\sqrt{\frac{\bar{a}_{l,b}}{\bar{a}_{\theta,b}\sigma_b^2}} \delta_{l,b}, \quad (2.31)$$

$$\delta_{\theta,s} = 3\sqrt{\frac{\bar{a}_{l,b}\sigma_b}{\bar{a}_{\theta,s}\sigma_s^3}} \delta_{l,b}. \quad (2.32)$$

Estos últimos resultados son obtenidos al exigir la auto-consistencia: $t_{B,b} = t_{B,s}$ tanto para el caso rotacional como el traslacional. Sobre esta corrida de pre-producción, se puede decir que esta etapa de la metodología tiene dos objetivos principales:

- Alcanzar un estado de equilibrio del sistema, en el cual los criterios de dicho equilibrio son: 1) la estacionariedad de la energía por partícula durante la corrida, y 2) la igualdad de las funciones de distribución por pares correspondientes al inicio y al final de la última corrida de transiente. Este último criterio es en realidad mucho más demandante que el primero. Mientras el sistema se aproxima más y más al régimen vítreo, el estado de equilibrio se

vuelve mucho más difícil de alcanzar (y no siempre es posible obtenerlo dentro de la ventana de tiempo disponible).

- Asegurar que la evolución temporal para ambas especies de partículas y para ambos tipos de movimientos sea la misma, a través de las ecuaciones (2.30)-(2.32). Tras varias de estas corridas de pre-producción, cada $\delta_{\theta,(b,s)}$ y $\delta_{l,s}$ comienza a converger hacia un valor específico y detenemos el proceso cuando la diferencia entre la delta actual y la anterior está dentro del error numérico.

Es necesario señalar que la suposición de $\bar{\sigma}$ unitaria tomada al derivar la ec. (2.28) también es usada en las ecs. (2.22)-(2.29). La viscosidad del medio, η , es asumida implícitamente fija y toma en cuenta las diferencias de tamaño explícitamente, tal y como se puede apreciar en las ecs. (2.30)-(2.32) con la introducción de σ_b y σ_s .

Un último comentario sobre el método empleado en esta tesis es que para cada par (ϕ, T^*) se usaron cuatro valores distintos para $\delta_{l,b} = \{0.01, 0.02, 0.03, 0.04\}$ para asegurar que el reescalamiento no depende del tamaño de paso. Lo anterior ayuda a validar el método DMC, cuando las cuatro curvas independientes convergen hacia una única *curva maestra*, como se mostrará en la Sección 3.2. Sin embargo, y como quedará en evidencia en el siguiente Capítulo, el escalamiento temporal no es perfecto para las curvas asociadas a los grados de libertad rotacionales del Camino 3 (T^* fija y distintos valores de ϕ). Para remediar lo anterior, nos referimos al trabajo de Sanz y Marenduzzo del año 2010 [51], en el que los autores realizan una expansión en series del cambio promedio en la posición y del desplazamiento medio cuadrático para una partícula de su sistema, en función del ancho de paso traslacional δ_l y tomando únicamente los primeros términos. Esta expansión bajo las condiciones anteriores es equivalente a considerar una función de potencial que varía lentamente en el espacio [51]. En nuestro caso la expansión en series del MSD es la que nos interesa, siendo el resultado [51]:

$$\langle \Delta x^2 \rangle \approx \delta_l^2 \left[1 - \frac{\beta f \delta_l}{2} + \mathcal{O}(\delta_l^2) \right], \quad (2.33)$$

donde $\beta = 1/(k_B T)$ es el inverso de la temperatura y f es un parámetro con unidades de energía/distancia. De esta ecuación se debe resaltar que únicamente se tomó el primer término a δ_l^2 en el trabajo de Sanz y Marenduzzo, truncando de esta manera la expansión e ignorando cualquier otro término de orden mayor. Los autores argumentan que los términos que van como δ_l^3 y superiores, resultan ser problemáticos debido a que producen diferencias importantes en la comparación que hicieron de sus resultados obtenidos mediante MC y DB. En la tesis de maestría [13] implementamos una primera corrección al reescalamiento, recuperando el término cúbico en δ_l de la expansión y definiendo un nuevo parámetro C , que contiene a los parámetros f , β y el factor

$-1/2$ de la ec. (2.33). De esta manera, es posible reescribir a las ecs. (2.28) y (2.29) como:

$$t_{B,(b,s)} = \frac{\bar{a}_{l,(b,s)}\sigma_{(b,s)}\delta_{l,(b,s)}^2}{12T^*}n_{\text{tot}}\left(1 + C\delta_{l,(b,s)}\right), \quad (2.34)$$

$$t_{B,(b,s)} = \frac{\bar{a}_{\theta,(b,s)}\sigma_{(b,s)}^3\delta_{\theta,(b,s)}^2}{108T^*}n_{\text{tot}}\left(1 + C\delta_{\theta,(b,s)}\right). \quad (2.35)$$

En el presente trabajo hemos considerado una mezcla binaria, y como ya se mencionó anteriormente, las curvas para las cuales fue necesario aplicar la corrección con el término cúbico fueron las correspondientes a la dinámica rotacional, es decir, usando la ecuación (2.35). Tanto para las curvas MSD como de las componentes orientacionales de F^{self} , los resultados mostrados son para el fluido sin distinguir entre las especies de partículas, por lo que tomamos el promedio de las dos deltas rotacionales $\delta_{\theta,b}$ y $\delta_{\theta,s}$ para sustituir en (2.35). El criterio que elegimos para asignar el valor de C fue que para un valor aproximado a 10^{-1} del MSD rotacional, la convergencia de las cuatro curvas distintas para cada valor de $\delta_{\theta,b}$ fuera la mejor posible. En el caso de las curvas F^{self} asociadas a las componentes angulares ($\ell = 1, 2$), el criterio fue similar pero para un valor de $F_{\ell m}$ cercano a 0.8.

2.4. Paralelización

Existen muchas variantes del algoritmo original de Metropolis (primer algoritmo MC) [71], y, dependiendo del sistema de interés, hay incluso más modificaciones que pueden ser implementadas para optimizarlo. Además del uso de movimientos no físicos, que no empleamos en este trabajo, tenemos que tomar en cuenta avances puramente computacionales en el algoritmo original. En particular avances tecnológicos recientes abren la posibilidad de hacer movimientos simultáneos de partículas, es decir, de trabajar en paralelo, lo cual introduce una consideración extra, ya que el algoritmo original de Metropolis es estrictamente secuencial. En la paralelización “estándar” del algoritmo MC, la celda de simulación es dividida en subceldas a las que las partículas son asignadas, y luego se crea una lista con esta información. Durante cada barrido MC, una partícula es seleccionada al azar en cada subcelda no adyacente, y un intento de moverlas simultáneamente es realizado. Una restricción importante en esta variante es que está estrictamente prohibido para una partícula abandonar su propia subcelda; la posibilidad para una partícula de moverse por todo el espacio disponible se asegura mediante la redefinición del sistema de celdas después de cada paso MC paralelo. Lo anterior impone el balance detallado para el algoritmo en general, y no tiene ningún efecto adverso cuando el único objetivo es estudiar las propiedades estáticas del sistema en equilibrio [75]. Sin embargo, en sistemas donde la dinámica es considerada, y la condición de equilibrio no es necesariamente alcanzada, dicha restricción claramente limita la difusión de las

partículas y se vuelve una condición sin sentido físico. El código DMC paralelizado empleado en esta tesis está basado en la variante MC previamente descrita, pero se agregó el cálculo explícito de la tasa a la que las partículas intentan salir de su subcelda y se les impide por el algoritmo mismo. Hemos llamado a este número tasa de “encajamiento” (*boxing rate* en inglés y de aquí en adelante por conveniencia) y a través de varias corridas de prueba observamos que, como era de esperarse, mientras más pequeño sea el valor de la delta translacional, esta *boxing rate* será también más pequeña. Esto último quiere decir que en el caso extremo en que los valores de delta son infinitesimalmente pequeños (ceranos a cero), dicha *boxing rate* también se acercará a cero y no tendrá efectos significativos en los resultados. Para valores pequeños de la *boxing rate*, corregimos las tasas de aceptación para incluir este efecto. Definiendo una tasa de aceptación efectiva a_l^{eff} , análoga a la que se esperaría de un algoritmo MC sin *boxing*, es posible escribir:

$$a_l^{\text{eff}} = \frac{a_l^{\text{raw}}}{1 - \text{boxing}}, \quad (2.36)$$

donde a_l^{raw} es la tasa de aceptación real (cruda) que resulta del algoritmo. Nótese que en el límite en el que la *boxing rate* se aproxima a cero, ambas aceptaciones son iguales. Un argumento más a favor de no preocuparse demasiado por esta tasa, es recordar que los sistemas de interés para este trabajo son aquellos cercanos a la transición vítrea. Mientras más cerca se encuentre el fluido a esta transición, el efecto del enjaulamiento será mayor y las partículas no serán capaces de trasladarse con tanta facilidad. Estas jaulas efectivas que surgen cerca de la transición vítrea reducen el efecto de la restricción impuesta en el código que prohíbe a las partículas abandonar su subcelda. Debe notarse desde ahora que en todos los resultados a presentar, la *boxing rate* fue muy pequeña, típicamente de unas milésimas. En el Capítulo 3 se incluyen las tasas de aceptación a_l^{raw} , a_l^{eff} y la *boxing rate* en la forma de las Tablas 3.3 para las partículas *big* y 3.4 para las *small*.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos más destacados, comenzando con las propiedades estáticas para cada uno de los tres caminos descrito previamente, a saber: energía promedio por partícula, función de distribución por pares $g(r)$ y los parámetros de orden orientacional local \bar{q}_6 , \bar{q}_4 y global \bar{Q}_6 , \bar{Q}_4 . En la sección siguiente se muestran los resultados correspondientes a la dinámica, que son los más importantes para nuestro trabajo, puesto que las curvas de MSD y de F^{self} son sometidas al reescalamiento y muestran la fenomenología del arresto dinámico cuando este último aparece.

3.1. Propiedades estáticas

Como se describió en el capítulo anterior, el primer paso en nuestra metodología es fijar la fracción de llenado y la temperatura a los valores prescritos comenzando con $T^* = 1.0$. La simulación corre hasta que se alcance un estado estacionario en la energía, estado al que se llega fácilmente y es el de equilibrio. Aquí se inicia la corrida de producción de 10^7 pasos MC. Para el caso en que se fija el valor de ϕ (Caminos 1 y 2), las posiciones finales de las partículas en la última corrida son utilizadas como la configuración inicial para las nuevas muestras con una temperatura menor (enfriamiento súbito o *quench* en inglés), y el proceso se repite hasta alcanzar la temperatura más baja de $T^* = 0.2$. Cuando el valor fijo de la temperatura es $T^* = 1.0$ (Camino 3), es necesario partir de una configuración no termalizada con la ϕ prescrita. Los tres caminos previamente descritos pueden ser representados en el plano conformado por ϕ y T^* , y tal representación se muestra en la Figura 3.1.

Esta sección se enfoca en los principales resultados estáticos, los cuales son obtenidos a partir del algoritmo MC “estándar” que sirve como base para el método DMC. Estos resultados son: la

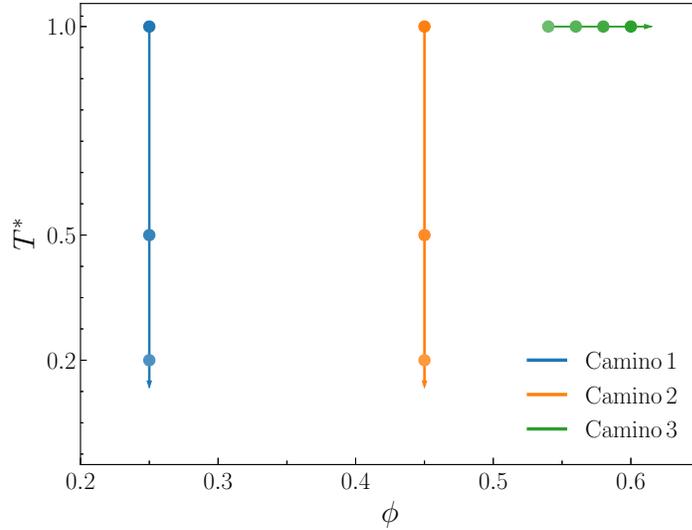


Figura 3.1: Visualización de los 3 caminos explorados en el plano $\{\phi, T^*\}$.

energía promedio por partícula, la función de distribución por pares y los parámetros de orden orientacional local y global.

3.1.1. Energía promedio por partícula

El primer resultado a inspeccionar es la energía promedio por partícula de las simulaciones para cada valor de T^* , ya que esta es una de las maneras más simples de ver si el sistema en cuestión ya ha alcanzado un estado de equilibrio, o no.

Para todos los valores T^* reportados, la mezcla binaria de partículas *patchy* ha termalizado y la energía promedio por partícula oscila alrededor de un valor constante, tal y como era de esperarse cuando lo primero ocurre. Los resultados no son demasiado relevantes, excepto porque indican claramente la termalización, por lo que sólo como referencia mostramos únicamente la curva correspondiente a $\phi = 0.60$ y $T^* = 1.0$ perteneciente al Camino 3.

3.1.2. Función de distribución por pares $g(r)$

A continuación reportamos la función de distribución por pares, $g(r)$, la cual proporciona información sobre la estructura local del fluido. Incluso si el interés principal de este trabajo es la dinámica, esta función sigue siendo valiosa pues permite determinar las escalas de longitud características, así como la microestructura del sistema. Además, la igualdad entre las funciones de distribución radial obtenidas al inicio y final de una corrida particular constituye una prueba com-

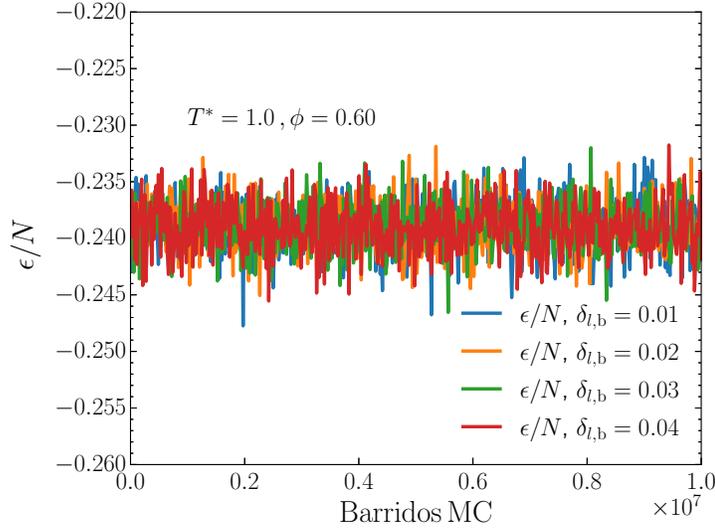


Figura 3.2: Energía promedio por partícula correspondiente a los parámetros $\phi = 0.60$ y $T^* = 1.0$, del Camino 3.

pleta de la termalización. Dicha prueba ha sido realizada con éxito en todos los casos reportados. Para cada par (ϕ, T^*) , únicamente mostramos las curvas correspondientes a $\delta_{l,b} = 0.04$, dado que no hay ninguna diferencia significativa (fuera del error numérico) entre esta y las tres correspondientes a los $\delta_{l,b}$ menores como es de esperarse de una simulación Monte Carlo correctamente implementada. De igual manera se reportan las $g(r)$ total y parcial, puesto que esta última otorga una vista interesante de la contribución de cada especie a la estructura local de la mezcla binaria.

Camino 1

Primeramente mostramos los resultados para $T^* = 1.0$ y $T^* = 0.2$ en las Figuras 3.3 y 3.4, respectivamente. Los tres picos de la $g(r)$ total (en azul) corresponden a los tres puntos de contacto: *big-big*, *big-sml* y *sml-sml*, donde se ha usado la contracción *sml* en referencia a la especie *small*. La densidad relativamente pequeña da como resultado una $g(r)$ más “plana”, y se aprecian las discontinuidades asociadas a la activación de la atracción, incluso para $T^* = 1.0$. Al bajar la temperatura hasta $T^* = 0.2$, estas discontinuidades se vuelven más pronunciadas ya que la energía térmica disminuye y el potencial atractivo comienza a dominar; dicho de otra manera, las correlaciones espaciales entre las partículas se fortalecen. Las $g(r)$ ’s parciales muestran que las alturas de los picos son muy cercanas entre sí, sin embargo, para $T^* = 1.0$ la curva correspondiente a las partículas *big* (en naranja) domina ligeramente a las otras. Por otra parte, para la temperatura menor $T^* = 0.2$, el dominio cambia y ahora la curva asociada a las partículas *small* (en verde) es la más alta.

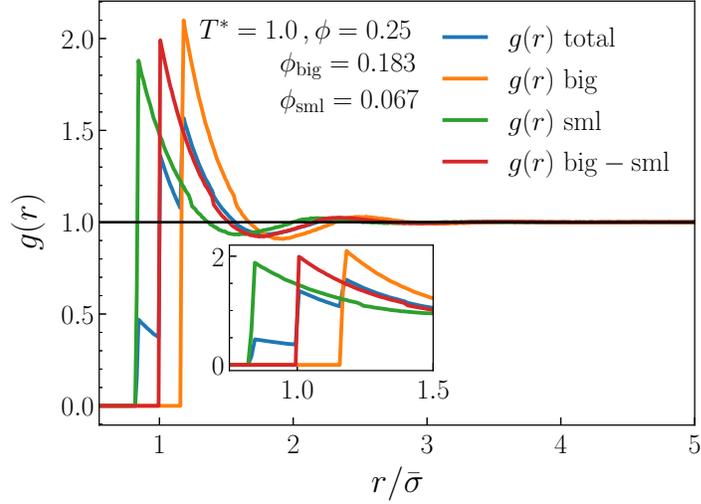


Figura 3.3: Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.25$, $T^* = 1.0$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas.

Camino 2

Para este camino, mostramos los resultados para $T^* = 1.0$ en la Figura 3.5 y para $T^* = 0.2$ en la Figura 3.6. El comportamiento general es similar al de $\phi = 0.25$. Nótese que a la temperatura $T^* = 1.0$ (Figura 3.5) no hay señal (discontinuidad) proveniente del potencial de atracción. La densidad en este caso es lo suficientemente grande para generar varias oscilaciones, incluso a esta temperatura. En la Figura 3.6, las mismas discontinuidades aparecen como señal de la activación de la atracción *patchy* en el fluido. Las oscilaciones de la curva $g(r)$ debidas a los segundos y terceros vecinos permanecen a $T^* = 0.2$. Adicionalmente, y similar al Camino 1, para $T^* = 1.0$, la $g(r)$ *big* es ligeramente más alta que el resto. A $T^* = 0.2$, en esta ocasión la $g(r)$ parcial *big-sml* (en rojo) es la dominante.

Camino 3

Para el Camino 3, mostramos en las Figuras 3.7 y 3.8 los resultados para $\phi = 0.54$ y 0.60 , respectivamente. Las curvas correspondientes a $\phi = 0.56$ y 0.58 no son mostradas, puesto que exhiben el mismo comportamiento, pero con una evolución progresiva hacia la mostrada en la Figura 3.8.

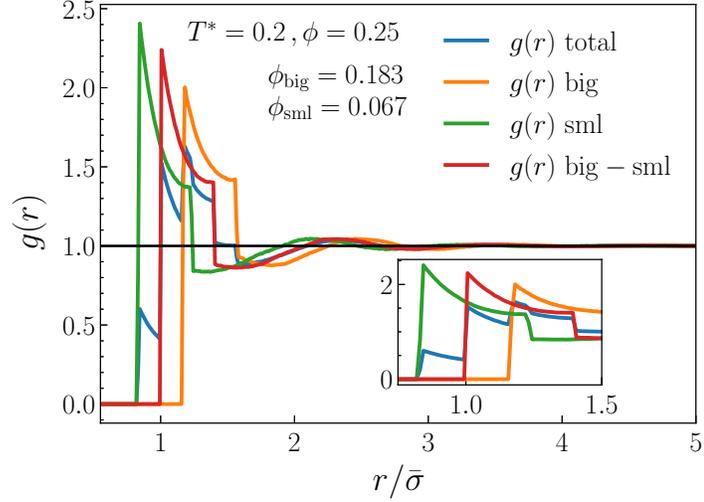


Figura 3.4: Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.25$, $T^* = 0.2$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas.

3.1.3. Parámetros de orden orientacional local y global

A continuación se reportan los parámetros de orden local (\bar{q}_4 , \bar{q}_6) y global (\bar{Q}_4 , \bar{Q}_6), ya que estos permiten determinar si el sistema ha cristalizado o si se encuentra en el proceso de hacerlo. Los detalles y definiciones de estos parámetros se encuentran muy bien reportados en la literatura [76, 77, 78]; sin embargo, aquí mostraremos los detalles básicos. El punto de partida es establecer que dos partículas i y j forman un “enlace” (*bond*, en inglés) siempre y cuando se cumpla que $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < 1.4r_c$. El factor 1.4 es el que se aplica usualmente en la literatura: cambios muy pequeños en este coeficiente modifican muy poco los resultados. El parámetro r_c es la distancia equivalente de primeros vecinos para una estructura cristalina FCC [79]:

$$r_c = \left(\frac{\sqrt{2}V}{N} \right)^{1/3}, \quad (3.1)$$

donde V es el volumen de la celda de simulación y N el número de partículas. A continuación, se define el parámetro global \bar{Q}_{lm} de la siguiente manera:

$$\bar{Q}_{lm} = \frac{1}{N_e} \sum_{\text{enlaces}}^{N_e} Y_{lm}(\hat{r}_{ij}), \quad (3.2)$$

donde $Y_{lm}(\hat{r}_{ij})$ es el Armónico Esférico correspondiente al vector unitario \hat{r}_{ij} y N_e es el número de enlaces entre partículas, y se entiende que se incluyen todos los enlaces del sistema. Para que la ec. (3.2) sea un invariante orientacional, se debe eliminar la dependencia en los ejes coordenados.

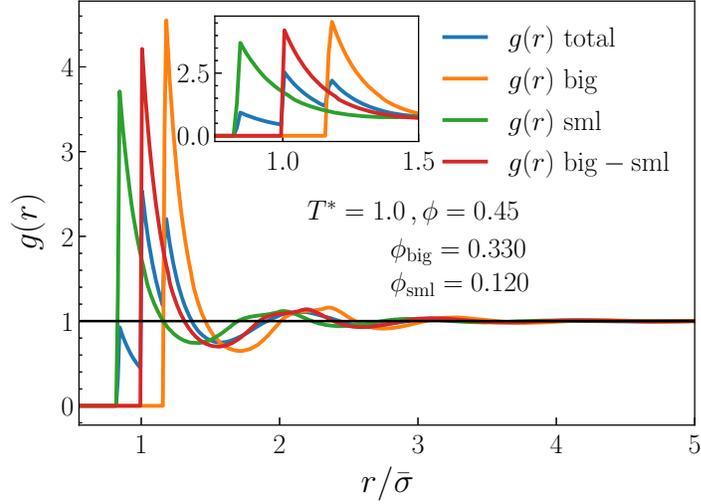


Figura 3.5: Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.45$, $T^* = 1.0$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas.

Esto último se logra con la ayuda de una contracción de los índices, obteniendo el parámetro de orden orientacional global:

$$\bar{Q}_l = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \bar{Q}_{lm}^* \bar{Q}_{lm} \right]^{1/2}, \quad (3.3)$$

Ya que para \bar{Q}_l , los primeros términos no nulos aparecen para cúmulos con simetría cúbica ($l = 4$) e icosaédrica ($l = 6$) [76] ($l = 6$), por lo que se eligieron los mismos valores de l como el criterio para determinar la presencia o ausencia de cristalización. De manera particular, \bar{Q}_6 resulta ser muy sensible a los ordenamientos FCC y HCP. A manera de referencia y con el fin de comparar los resultados obtenidos, se presenta la Tabla 3.1 tal y como se muestra en [76], que contiene algunos de los valores de los parámetros \bar{Q}_4 y \bar{Q}_6 para geometrías de cúmulos simples.

Tabla 3.1: Valores de \bar{Q}_4 y \bar{Q}_6 para cúmulos con geometrías simples, como se muestra en [76]. Los valores particulares para \bar{Q}_6 correspondientes a FCC y HCP son calculados en [79].

| Geometría del cúmulo | \bar{Q}_4 | \bar{Q}_6 |
|------------------------------------|-------------|----------------------------------|
| Icosahédrica | 0 | 0.66332 |
| FCC (cúbica centrada en la cara) | 0.19094 | $13\sqrt{2}/32 = 0.575$ |
| HCP (red hexagonal compacta) | 0.09722 | $(13/144)\sqrt{(173/6)} = 0.485$ |
| BCC (cúbica centrada en el cuerpo) | 0.03637 | 0.51069 |
| SC (cúbica simple) | 0.76376 | 0.35355 |
| Líquido | 0 | 0 |

Este parámetro global es muy útil para determinar si el sistema ha cristalizado o si se encuentra

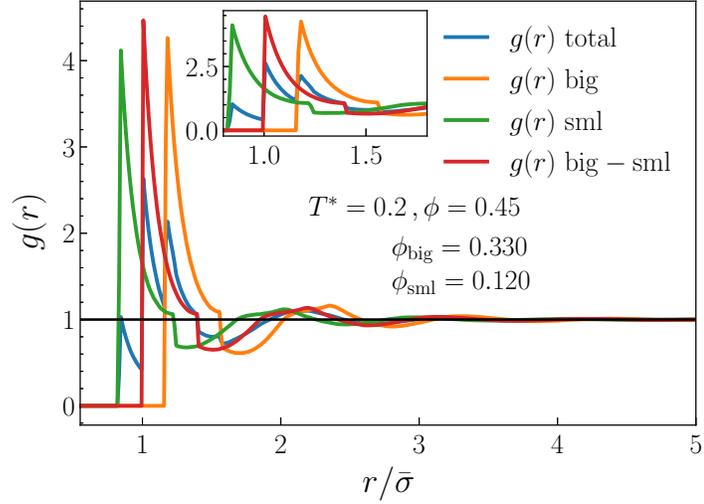


Figura 3.6: Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.45$, $T^* = 0.2$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas.

en dicho proceso; sin embargo, cuando de manera simultánea existen diferentes estructuras cristalinas y cada una con diferente orientación, la Q_l global se anula y esto puede ser mal interpretado como una señal del estado líquido. Debido a lo anterior es que se define la versión local de este parámetro:

$$\bar{q}_{lm}(i) = \frac{1}{N_e(i)} \sum_j^{N_e(i)} Y_{lm}(\hat{r}_{ij}), \quad (3.4)$$

donde $N_e(i)$ es ahora el número de vecinos para la partícula i , mientras que j corre sobre cada uno de estos vecinos. Luego, al igual que en el caso global, se construye una versión independiente de la elección de los ejes coordenados:

$$\bar{q}_l(i) = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \bar{q}_{lm}^*(i) \bar{q}_{lm}(i) \right]^{1/2}. \quad (3.5)$$

El último paso que resta es tomar el promedio sobre todo el volumen, de modo que se obtiene $\bar{q}_l = \langle \bar{q}_l(i) \rangle$.

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados para los parámetros de orden orientacional global y local obtenidos de las simulaciones de los tres caminos. Al comparar las Tablas 3.1 y 3.2, se puede verificar que en ninguno de los sistemas existe un ordenamiento global, por tanto la cristalización se evitó de manera exitosa. Sin embargo, nótese que hay ciertos valores para los parámetros locales \bar{q}_4 y \bar{q}_6 que se encuentran relativamente cerca de valores correspondientes a algunas estructuras cristalinas. Esto es especialmente cierto para el Camino 1, y es probable que sea una consecuen-

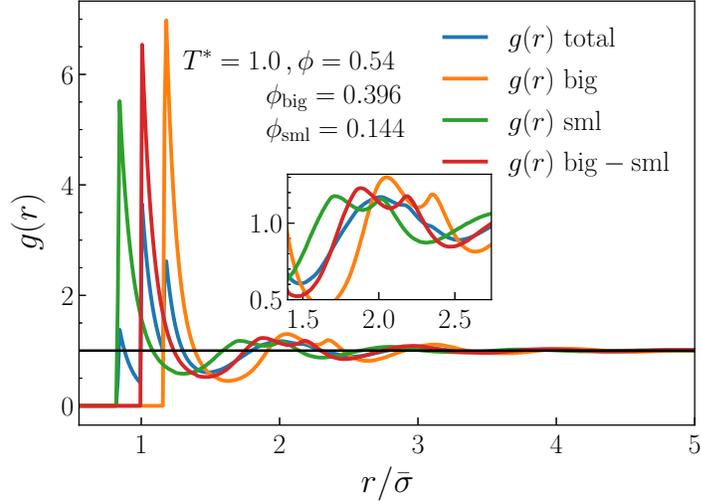


Figura 3.7: Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.54$, $T^* = 1.0$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas.

Tabla 3.2: Parámetros de orden orientacional global y local obtenidos en este trabajo.

| Camino | ϕ | T^* | \bar{Q}_4 | \bar{q}_4 | \bar{Q}_6 | \bar{q}_6 |
|--------|--------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.25 | 1.0 | 0.00731(2) | 0.49404(2) | 0.00837(2) | 0.53423(2) |
| | | 0.2 | 0.00714(2) | 0.47829(2) | 0.00827(2) | 0.52155(2) |
| 2 | 0.45 | 1.0 | 0.00469(1) | 0.26235(1) | 0.00748(2) | 0.39819(1) |
| | | 0.2 | 0.01771(2) | 0.26532(1) | 0.00962(2) | 0.39497(1) |
| 3 | 0.54 | 1.0 | 0.00377(1) | 0.18484(1) | 0.00755(2) | 0.38629(1) |
| | 0.56 | | 0.00363(1) | 0.16967(1) | 0.00744(2) | 0.38579(1) |
| | 0.58 | | 0.00348(1) | 0.15566(1) | 0.00729(1) | 0.38612(1) |
| | 0.60 | | 0.00362(1) | 0.14728(1) | 0.00707(1) | 0.38384(1) |

cia del predominio de la interacción orientacional sobre el desorden inducido por la composición bidispersa del fluido. Esto es posible a bajas temperaturas y bajas densidades, ya que en este último límite el sistema satisface con facilidad la condición de no traslape. Nótese que a la densidad usada en el Camino 1 ($\phi = 0.25$), el fluido de esferas duras monodisperso no cristaliza. También es importante mencionar que i) los valores encontrados para q_4 y q_6 son poco sensibles al cambio en la temperatura, y ii) la presencia de dos tamaños hace que el sistema se desordene a altas densidades. Una “fotografía” de la configuración del fluido correspondiente a los parámetros $\phi = 0.60$ y $T^* = 1.0$ se aprecia en la Figura 3.9, como una confirmación visual de la ausencia de ordenamiento global.

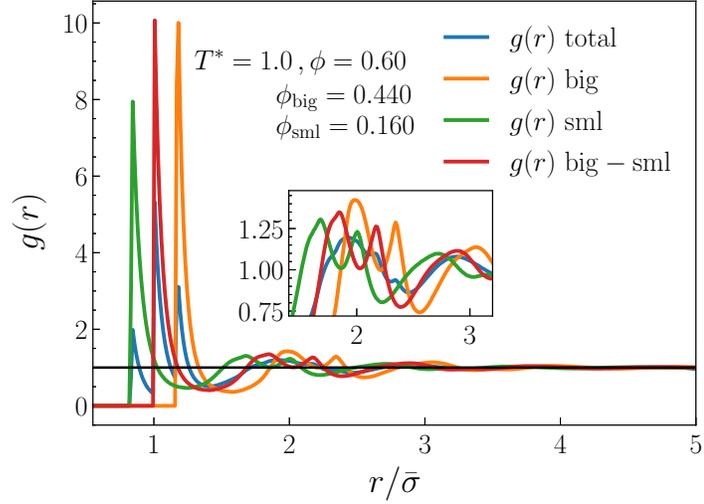


Figura 3.8: Función de distribución por pares total y parcial para $\phi = 0.60$, $T^* = 1.0$ y $\delta_{l,b} = 0.04$. La ampliación muestra una vista cercana alrededor de la capa de primeros vecinos y las fracciones de llenado parciales, ϕ_{big} y ϕ_{sml} han sido incluidas.

3.1.4. Tasas de aceptación reales y efectivas

El último resultado estático que se presenta antes de discutir la dinámica, son las tasas de aceptación traslacional real (a_l^{raw}), efectiva (a_l^{eff}) y la *boxing rate*. Estos últimos se condensan en la Tabla 3.3 para el caso de las partículas *big*, y en la Tabla 3.4 los correspondientes a la especie *small*. En estas tablas únicamente se muestran los valores obtenidos correspondientes al $\delta_{l,b} = 0.01$, pues el comportamiento para los demás es similar pero con tasas de aceptación menores, como es de esperarse. Debe aclararse que nos referimos a estas tasas de aceptación como un resultado estático, puesto que desde el inicio asumimos que para el reescalamiento del método DMC, el promedio de las tasas de aceptación es independiente del tiempo. En este sentido, se sobreentiende que los valores mostrados son las tasas de aceptación promedio.

3.2. Propiedades dinámicas

En esta sección se presentan las propiedades dinámicas, a saber: los desplazamientos medios cuadráticos (MSD, por sus siglas en inglés) rotacional y traslacional, y la parte *self* de las funciones de dispersión intermedias (ISF, por sus siglas en inglés). Se siguió el protocolo tal y como fue descrito en 2.3 y sólo se muestran las curvas reescaladas.

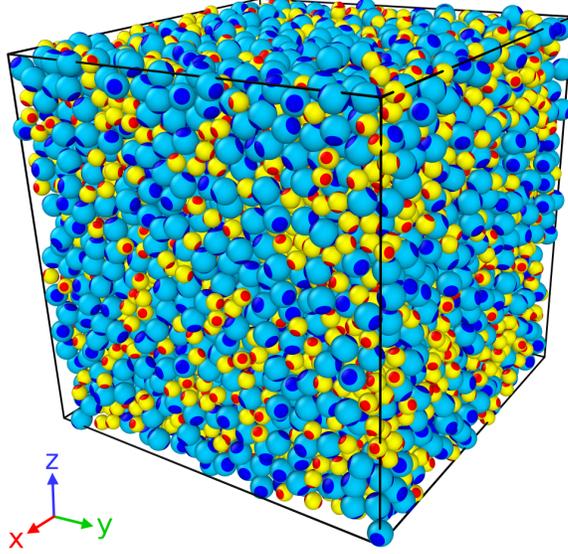


Figura 3.9: Configuración del sistema correspondiente a los parámetros $\phi = 0.60$ y $T^* = 1.0$.

3.2.1. Desplazamiento Medio Cuadrático rotacional y traslacional

Se calcularon tanto el MSD traslacional como el rotacional. Entre los fenómenos dinámicos que es posible estudiar a partir de las curvas anteriores, resulta de particular interés el *frenado* de la dinámica, también conocido como arresto dinámico. Este último se manifiesta como una meseta (*plateau*, en inglés) en la curva del MSD traslacional. La extensión temporal de dicha meseta está directamente relacionada con la escala de tiempo típica del efecto de enjaulamiento [80, 81].

Cuando se toman en cuenta interacciones anisotrópicas, como la mostrada en la ec. (2.3), existe un arresto dinámico tanto en los grados de libertad traslacionales como en los rotacionales. Sin embargo, estas dos clases de arresto no siempre son concurrentes en el espacio de los parámetros

Tabla 3.3: *Boxing rates*, tasas de aceptación (\bar{a}^{raw}) y efectiva (\bar{a}^{eff}) para las partículas *big* de nuestras simulaciones. Nótese que las tasas de aceptación son siempre mayores a 0.6 y muchas de ellas incluso son cercanas a 1. Las tasas de aceptación rotacionales \bar{a}_θ son incluso mayores.

| Camino | ϕ | T^* | Boxing rate | \bar{a}^{raw} | \bar{a}^{eff} | \bar{a}_θ |
|--------|--------|-------|-------------|------------------------|------------------------|------------------|
| 1 | 0.25 | 1.0 | 0.007856 | 0.957127 | 0.964706 | 0.998955 |
| | | 0.2 | 0.007906 | 0.915300 | 0.922593 | 0.970962 |
| 2 | 0.45 | 1.0 | 0.009621 | 0.862118 | 0.870493 | 0.998654 |
| | | 0.2 | 0.008242 | 0.803491 | 0.810168 | 0.950461 |
| 3 | 0.54 | 1.0 | 0.007297 | 0.760852 | 0.766445 | 0.997688 |
| | 0.56 | | 0.007399 | 0.727291 | 0.732713 | 0.995950 |
| | 0.58 | | 0.007480 | 0.687604 | 0.692786 | 0.997630 |
| | 0.60 | | 0.007506 | 0.615758 | 0.620414 | 0.995930 |

del sistema (densidad y temperatura). En la práctica, si la temperatura es lo suficientemente alta, el potencial anisotrópico se vuelve irrelevante y no hay ninguna limitante para las rotaciones disponibles de las partículas en el fluido. Esto puede suceder incluso a altas densidades en las que las interacciones tipo HS limitan las traslaciones de las partículas, por lo que el sistema estará arrestado en términos traslacionales pero no en los rotacionales. En el límite de bajas T^* 's, la fenomenología es totalmente distinta, dado que la interacción anisotrópica se vuelve comparable con la energía térmica, y los grados de libertad traslacionales y rotacionales permanecen acoplados. Por lo tanto, ambos modos, en general, se arrestan simultáneamente. Esta es la razón por la que hemos examinado los casos con $\phi = 0.45$ y $\phi = 0.25$ fijas, disminuyendo T^* (arresto simultáneo); y otros casos fijando $T^* = 1.0$, a la vez que se incrementa ϕ (sólo arresto traslacional).

Para medir el MSD traslacional, $W^{\text{trn}}(t_B)$, seguimos la definición estándar:

$$W^{\text{trn}}(t_B) \equiv \langle |\mathbf{r}(t_B) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N |\mathbf{r}_i(t_B) - \mathbf{r}_i(0)|^2. \quad (3.6)$$

En la ecuación anterior, $\mathbf{r}_i(t_B)$ es la posición de la i -ésima partícula al tiempo t_B , $\mathbf{r}_i(0)$ es el análogo para $t_B = 0$ y N es el número total de partículas. Ya que se consideran dos diámetros distintos, se mide el MSD para tres casos: para el sistema en general sin distinguir entre los dos tamaños (con la etiqueta *all* proveniente de “todos” y usada por conveniencia), únicamente considerando a las partículas *big*, y por último sólo para las partículas *small*.

En el caso del MSD rotacional, es necesario considerar una simetría cilíndrica de las partículas *patchy* alrededor de su eje principal, y de cualquier otro eje que sea perpendicular al principal y que pase a través del centro (simetría semi-cilíndrica). Siguiendo la definición de Perrin [73] para el MSD rotacional, $W^{\text{rot}}(t_B)$, se da en términos del primer polinomio de Legendre no trivial e

Tabla 3.4: Misma información que en la Tabla 3.3, pero para la especie de partículas *small* de nuestras simulaciones.

| Camino | ϕ | T^* | Boxing rate | \bar{a}^{raw} | \bar{a}^{eff} | \bar{a}_θ |
|--------|--------|-------|-------------|------------------------|------------------------|------------------|
| 1 | 0.25 | 1.0 | 0.009352 | 0.962175 | 0.971258 | 0.998748 |
| | | 0.2 | 0.009324 | 0.914206 | 0.922810 | 0.965570 |
| 2 | 0.45 | 1.0 | 0.011340 | 0.890648 | 0.900864 | 0.998427 |
| | | 0.2 | 0.009773 | 0.822838 | 0.830958 | 0.944111 |
| 3 | 0.54 | 1.0 | 0.008608 | 0.816117 | 0.823202 | 0.997217 |
| | 0.56 | | 0.008728 | 0.790745 | 0.797707 | 0.995158 |
| | 0.58 | | 0.008892 | 0.760758 | 0.767584 | 0.997141 |
| | 0.60 | | 0.008987 | 0.706591 | 0.712999 | 0.995162 |

invariante ante las simetrías anteriormente mencionadas, P_2 :

$$W^{\text{rot}}(t_B) \equiv \langle 1 - P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle 1 - \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle. \quad (3.7)$$

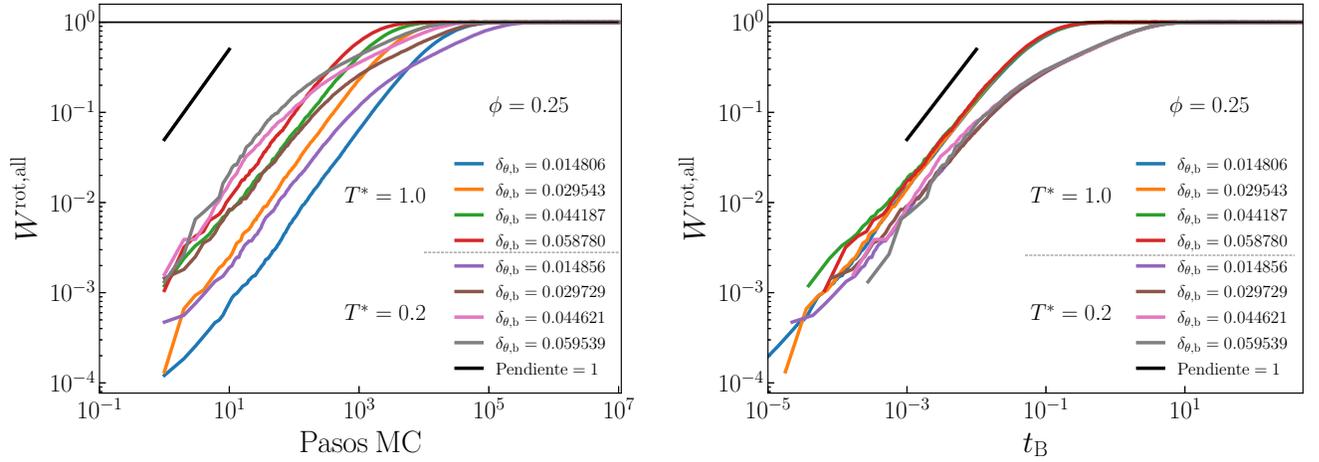
Esta definición es tal que $W^{\text{rot}}(t_B)$ tiende a 1 cuando el sistema ha explorado todas las posibles rotaciones en una superficie esférica. Entonces, para un fluido en el que no hay arresto rotacional, la curva MSD alcanza este valor de saturación en un tiempo corto con una transición (*cross-over*, en inglés) de corta duración entre el comportamiento difusivo y el comportamiento saturado. Por otra parte, cuando sí existe un retraso en la dinámica rotacional, se forma un *cross-over* prolongado, que puede inclusive llegar a ser una meseta en la curva, y, si se alcanza el valor de saturación, será a tiempos muy largos. Por último, al igual que para el caso traslacional, se han tomado en consideración las tres maneras distintas de medir el MSD rotacional: $W^{\text{rot,all}}(t_B)$, $W^{\text{rot,b}}(t_B)$ y $W^{\text{rot,s}}(t_B)$.

Por último, ya que todos los resultados de esta sección son de naturaleza dinámica y han sido sometidos al reescalamiento temporal, a través de las ecs. (2.28) y (2.29), mostramos las curvas de MSD y de las funciones F^{self} antes (subfiguras con la etiqueta '(a)') y después (subfiguras con la etiqueta '(b)') del reescalamiento.

Camino 1

Se sigue el mismo orden que en la Sección 3.1.2, mostrando primero los resultados rotacionales para el valor fijo de $\phi = 0.25$ y ambas temperaturas en la Figura 3.10, y los resultados traslacionales para los mismos parámetros en la Figura 3.11.

En la Figura 3.10 (y en todas las siguientes), la línea con pendiente 1 sirve como referencia para el crecimiento lineal en el MSD rotacional. Para $T^* = 1.0$, el valor de saturación es alcanzado en un tiempo corto y el crecimiento no se desvía del comportamiento lineal. Para el caso en que $T^* = 0.2$ (Figura 3.10(b)), incluso a esta fracción de llenado relativamente baja, el valor de saturación sí se alcanza pero requiere de un tiempo mayor. De igual manera, una primera señal del arresto rotacional comienza a aparecer cerca de los 10^{-1} s cuando la pendiente de la curva es menor al valor de referencia, es decir, hay comportamiento subdifusivo. En contraste, la curva traslacional para $T^* = 1.0$ (Figura 3.11(b)) prácticamente no se aleja del comportamiento difusivo, es decir, de la pendiente 1. Únicamente la curva correspondiente a $T^* = 0.2$ muestra una señal leve de arresto traslacional, como se aprecia en la Figura 3.11(b), pero a tiempos largos esta recupera el comportamiento difusivo.



(a) Sin el escalamiento temporal.

(b) Con el escalamiento temporal.

Figura 3.10: MSD rotacional para $T^* = 1.0, 0.2$, $\phi = 0.25$ y todos los valores de $\delta_{\theta,b}$.

Camino 2

Para $\phi = 0.45$ y ambos valores de T^* , mostramos las curvas en las Figuras 3.12 y 3.13 para el MSD rotacional y traslacional, respectivamente.

Para este camino y $T^* = 1.0$, el comportamiento es muy similar al mostrado para ambas temperaturas en el Camino 1. El MSD rotacional no muestra arresto y el crecimiento es lineal con pendiente 1 tal y como en el Camino 1 y $T^* = 1.0$. Por otro lado, el MSD traslacional muestra una sutil señal de arresto pero el régimen difusivo es alcanzado casi de inmediato, recordando al caso para $T^* = 0.2$ en el Camino 1, pero con una inflexión más pronunciada.

Al bajar la temperatura a $T^* = 0.2$, comienzan a surgir diferencias importantes. A partir de la Figura 3.12(b), es posible afirmar que hay un *frenado* en la dinámica rotacional del fluido, ya que la pendiente de la curva se aleja fuertemente del comportamiento lineal con pendiente 1. Mientras tanto, y por primera vez en este trabajo, el valor de saturación del MSD rotacional no es alcanzado dentro de la ventana de simulación. Esto último se interpreta como que el sistema está *bloqueado* en términos rotacionales, y que las partículas pierden la capacidad de rotar libremente debido a las orientaciones de sus primeros vecinos. Al inspeccionar con más detalle a la Figura 3.13(b), el resultado anterior se vuelve más interesante: a pesar de que la señal de arresto traslacional es más pronunciada que en los casos anteriores, el régimen difusivo aún es alcanzado. También se encuentra que las partículas han recorrido distancias mayores a $10\bar{\sigma}$, y la correlación en el espacio ya se ha perdido por completo. En conjunto, todo lo anteriormente descrito conduce a la conclusión que las partículas en el fluido tienen pocas restricciones para trasladarse en el espacio, mientras que sus orientaciones están bloqueadas en términos prácticos, y únicamente se permiten desviaciones

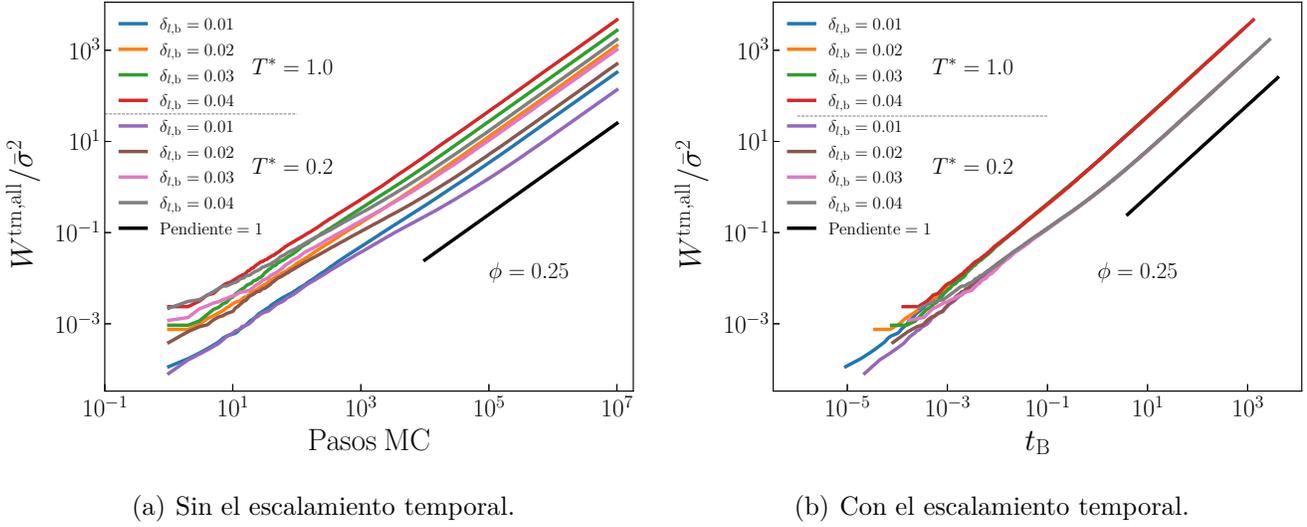


Figura 3.11: MSD translacional para $T^* = 1.0, 0.2$, $\phi = 0.25$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$.

muy pequeñas respecto a dichas orientaciones.

Antes de mostrar los resultados del último camino, vale la pena destacar que para todos los MSD's reportados hasta este punto, los escalamientos hechos no tienen ningún parámetro libre, y los resultados son básicamente independientes de los valores seleccionados de $\delta_{l,(b,s)}$ y $\delta_{\theta,(b,s)}$. Por lo tanto, encontramos que el algoritmo DMC funciona para fluidos de densidad media, incluso a valores de T^* relativamente bajos, donde las primeras señales de arresto dinámico comienzan a manifestarse.

Camino 3

Las últimas curvas MSD mostradas son las obtenidas para el camino con $T^* = 1.0$ fija, donde en la Figura 3.14 se muestran los resultados rotacionales correspondientes a $\phi = 0.54, 0.56, 0.58, 0.60$, mientras que en la Figura 3.15 están los traslacionales. Como ya se había mencionado al final del Capítulo 2, el reescalamiento para los grados de libertad rotacionales en el Camino 3 no fue perfecto, por lo que incluimos las curvas con el término cúbico y el parámetro C elegido para cada caso (ver ecs. (2.34) y (2.35)). Estas curvas se identifican con la etiqueta '(c)' en el conjunto de curvas correspondiente a cada par de parámetros (ϕ, T^*) .

Para el Camino 3, el reescalamiento para el MSD translacional funciona notablemente bien, incluso para estos fluidos de alta densidad donde el arresto dinámico se manifiesta completamente. El aplanamiento típico del MSD translacional comienza a aparecer con un valor de $\phi = 0.54$ y se vuelve más pronunciado a medida que la fracción de llenado aumenta. En la Figura 3.15(b) (al

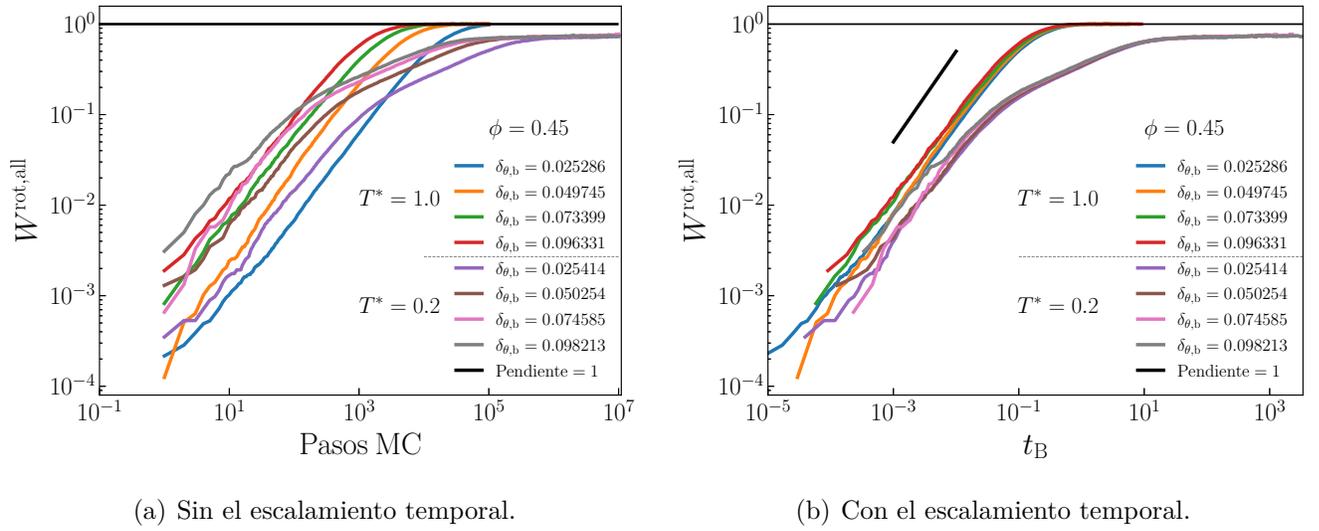


Figura 3.12: MSD rotacional para $T^* = 1.0, 0.2$, $\phi = 0.45$ y todos los valores de $\delta_{\theta,b}$.

igual que en los otros dos valores intermedios de ϕ), la curva correspondiente a $\phi = 0.54$ recupera la pendiente unitaria y muestra el comportamiento difusivo, pero cuando $\phi = 0.60$ esto no ocurre así: hacia el final de la ventana de simulación se puede observar que la pendiente permanece por debajo del valor de 1. El sistema con una fracción de llenado de $\phi = 0.60$ permanece arrestado traslacionalmente cerca de tres décadas hasta que las partículas logran escapar de las jaulas que las rodean, y eventualmente intentan alcanzar el régimen difusivo.

Para los mismos parámetros ϕ y T^* , el reescalamiento rotacional no resulta ser tan bueno como el traslacional (ver Figura 3.14(b)), ya que las curvas no convergen antes de llegar al valor de saturación y existe una separación notoria entre ellas. En todos los casos rotacionales, el crecimiento de las curvas es lineal con pendiente 1 y alcanzan el valor de saturación en un tiempo relativamente corto. Por lo tanto, es posible concluir que no existe arresto rotacional en ninguno de los sistemas pertenecientes al Camino 3.

En resumen, al fijar T^* en un valor relativamente alto e incrementar ϕ , se observa que el arresto dinámico únicamente aparece en el modo traslacional, mientras que el rotacional se comporta como si no hubiera ninguna clase de efecto de enjaulamiento orientacional. Lo anterior es consecuencia de la dominancia de la energía térmica sobre la atracción tipo *patchy*. El ligero desperfecto en la convergencia de las curvas MSD rotacionales en este camino, muy probablemente está relacionado con el desacoplo de los grados de libertad (arresto traslacional sin arresto rotacional). Otra posibilidad es que a pesar de que los máximos desplazamientos y rotaciones parecieran ser lo suficientemente pequeños, podrían no serlo para garantizar una tasa de aceptación lo suficientemente grande, y se tendrían que implementar modificaciones para sistemas fuera del equilibrio [55, 57]. Entonces, una

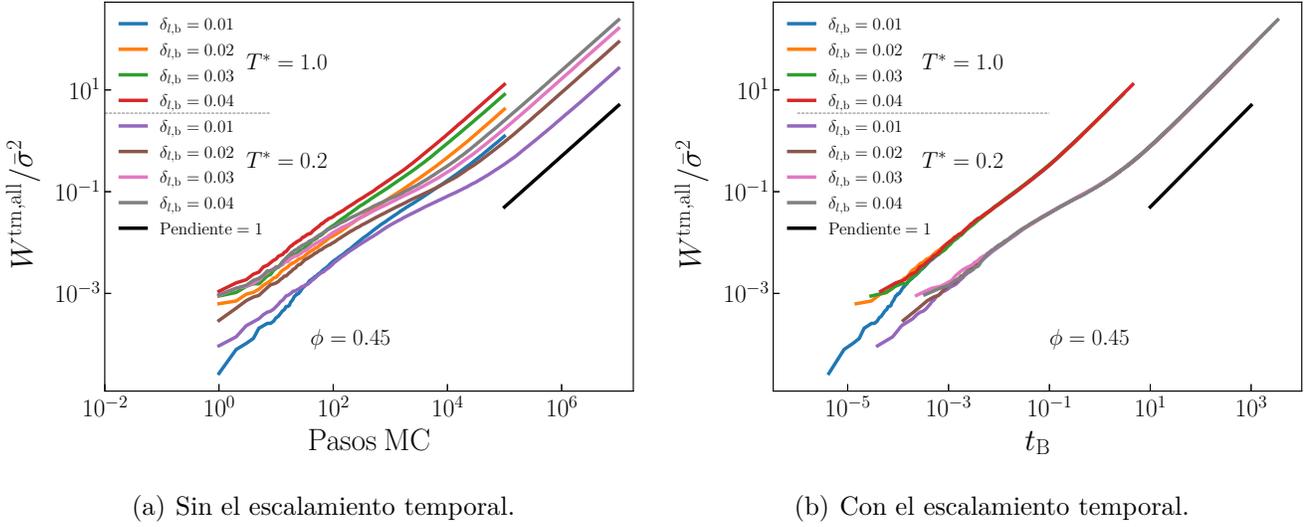


Figura 3.13: MSD translacional para $T^* = 1.0, 0.2$, $\phi = 0.45$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$.

posible causa de la falla aparente del método es que este haya sido aplicado fuera de su rango de validez, donde las tasas de aceptación no son lo suficientemente grandes o por lo menos, aún es necesario correr las simulaciones hasta obtener desplazamientos y rotaciones más pequeños. Concluimos esta sección afirmando que incluso en este punto, sigue siendo posible obtener información dinámica relevante a partir del algoritmo DMC incluso antes de implementar la corrección a orden 3. En la Figura 3.14(c) se observa que esta corrección contribuye considerablemente en alcanzar la convergencia de las curvas hacia la *curva maestra*, por lo que podemos afirmar que su inclusión juega un papel importante en la exploración de sistemas cercanos a la transición vítrea, cuando se utiliza el método DMC.

3.2.2. Parte *self* de las Funciones de Dispersión Intermedias

Los últimos resultados que se mostrarán son las funciones de dispersión intermedia (Intermediate Scattering Functions, ISF por sus siglas en inglés) translacional y rotacional, las cuales son la versión en el espacio de Fourier de las funciones de van Hove $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t)$ [82]. Estas últimas son funciones de correlación dinámica en el espacio real que caracterizan las distribuciones espaciales y orientacionales en el tiempo, para un par de partículas en un fluido. En el sistema de interés, la orientación $\hat{\mathbf{u}}$ es la dirección del eje principal de las partículas *patchy*. Las funciones de van Hove están definidas como:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t) = \langle \rho(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}; t) \rho(\mathbf{r}', \hat{\mathbf{u}}'; t = 0) \rangle, \quad (3.8)$$

donde $\rho(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}; t)$ es la densidad de número local en la posición \mathbf{r} , con orientación $\hat{\mathbf{u}}$ y al tiempo t , esta densidad está definida por [36]:

$$\rho(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}; t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_a \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(t)) \delta^2(\hat{\mathbf{u}} - \hat{\mathbf{u}}_a(t)). \quad (3.9)$$

Se usa \sqrt{N} en vez de N para normalizar por conveniencia posterior. La δ^2 angular está definida por $\delta^2(\theta, \phi; \theta', \phi') = \delta(\phi - \phi') \delta(\cos \theta - \cos \theta')$.

Las funciones de van Hove pueden ser separadas explícitamente en dos contribuciones distintas llamadas “auto” (*self* en inglés, y a partir de ahora por conveniencia) y “colectiva” (*collective* en inglés). En un sistema de N partículas, la primera función G_{self} , describe el movimiento promedio de una sola partícula, mientras que la parte colectiva $G_{\text{collective}}$ describe el comportamiento, respecto a una partícula dada, de las $N - 1$ partículas restantes [82]. La misma distinción se puede hacer para las ISF; en el presente trabajo únicamente estamos interesados en la contribución correspondiente a la parte *self*.

Las ISF (a partir de ahora se asume que se trata de la parte *self*), siendo definidas en el espacio de Fourier, toman la forma $F_{m, m', m''}^{\ell \ell' \ell''}(k, t)$, donde las ℓ 's y las m 's son los índices de los Armónicos Esféricos correspondientes a las tres diferentes orientaciones que aparecen en ellos; estas son, $\hat{\mathbf{u}}$, $\hat{\mathbf{u}}'$ y $\hat{\mathbf{k}}$. Estas funciones proporcionan información sobre las correlaciones en el tiempo del sistema para la escala de observación espacial $\lambda = 2\pi/k$, y la granularidad angular definida por ℓ, m . Para tomar estas funciones de van Hove en el espacio de Fourier de manera consistente, es necesario considerar algunas relaciones invariantes para los coeficientes de la transformada de Fourier y la expansión en Armónicos Esféricos de $\rho(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}; t)$ [36] (una discusión más detallada se encuentra en el Apéndice A, así como en distintas referencias como [36, 83]. Esto lleva a:

$$F(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t) = \sum_{\ell \ell' \ell_k} \tilde{F}^{\ell \ell' \ell_k}(k, t) \Phi^{\ell \ell' \ell_k}(\hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', \hat{\mathbf{k}}), \quad (3.10)$$

donde

$$\tilde{F}^{\ell \ell' \ell_k}(k, t) = \frac{4\pi i^{\ell_k}}{N(2\ell_k + 1)} \left[\sum_{a, b=1}^N j_{\ell_k}(kr_{ab}(t)) \sum_{\ell \ell'} \Phi^{\ell \ell' \ell_k*}(\hat{\mathbf{u}}_a(t), \hat{\mathbf{u}}_b(0), \hat{\mathbf{r}}_{ab}(t)) \right]. \quad (3.11)$$

En la última ecuación, $j_{\ell_k}(kr_{ab}(t))$ son las funciones esféricas de Bessel cuyos primeros tres valores son: $j_0(x) = \sin x/x$, $j_1(x) = \sin x/x^2 - \cos x/x$ y $j_2(x) = (3/x^2 - 1) \sin x/x - 3 \cos x/x^2$; se debe notar que $\lim_{x \rightarrow 0} j_0(x) = 1$, y $\lim_{x \rightarrow 0} j_n(x) = 0$ para $n > 1$. Las funciones $\Phi^{\ell \ell' \ell_k}(\hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', \hat{\mathbf{k}})$ son invariantes rotacionales —de hecho, son los únicos invariantes rotacionales que pueden obtenerse

a partir de productos triples de Armónicos Esféricos [84]—, y están definidos por:

$$\Phi^{\ell\ell'\ell_k}(\hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', \hat{\mathbf{k}}) = \sum_{mm'm_k} C(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k) Y_m^\ell(\hat{\mathbf{u}}) Y_{m'}^{\ell'}(\hat{\mathbf{u}}') Y_{m_k}^{\ell_k*}(\hat{\mathbf{k}}), \quad (3.12)$$

donde los $C(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k)$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan y Y_m^l son los Armónicos Esféricos, todos siguiendo la convención de Rose [85]. Nótese que los coeficientes en la ecuación (3.10) son por sí mismos invariantes rotacionales.

A pesar de que los coeficientes $\tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t)$ contienen toda la información orientacional relevante, se suele optar por utilizar el “marco de referencia k ” por razones de practicidad (simplificación de cálculos analíticos). En dicho marco de referencia, se asume que el vector \mathbf{k} es paralelo al eje z , y que los coeficientes toman la forma $F_{\ell\ell'm}$, definidos por [86]:

$$F_{\ell\ell'm} = \sum_{\ell_k} \left(\frac{2\ell_k + 1}{4\pi} \right)^{1/2} C(\ell\ell'\ell_k | m \bar{m} 0) F^{\ell\ell'\ell_k}, \quad (3.13)$$

donde usamos la convención usual $\bar{m} \equiv -m$ [85]. Los detalles precisos sobre estos coeficientes se encuentran bien descritos en varias referencias, tales como [87], pero aquí resumiremos los puntos más importantes:

- La simetría cilíndrica del sistema (invarianza bajo el cambio $\hat{\mathbf{u}}_a \rightarrow -\hat{\mathbf{u}}_a$) impone que $F_{\ell\ell'm} = 0$, a menos que $\ell - \ell'$ sea un número par.
- $F_{\ell\ell'm} = 0$ al tiempo $t_B = 0$ a menos que $\ell = \ell'$.

Las condiciones anteriores establecen que los primeros coeficientes no nulos de la expansión de $F_{\ell\ell'm}$ son: F_{000} , F_{110} , F_{111} , F_{200} , F_{201} , F_{220} y F_{221} . La primera componente, F_{000} , corresponde a la función de autocorrelación en la posición, ya que no contienen ninguna dependencia angular ($\ell = \ell' = m = 0$). En este trabajo, únicamente mostramos las componentes: F_{000} , F_{110} y F_{220} .

En el límite de tiempos t muy largos para fluidos, estas funciones van a cero [82], pero en el caso de sistemas arrestados muestran una meseta a tiempos intermedios, separándose en dos regímenes de decaimiento, conocidos como decaimientos α y β [88] donde β es el inicial (antes de la meseta) y α es el posterior a la meseta. Suele definirse un tiempo de correlación τ_α para el decaimiento α , tomando a τ_α de manera que $F = 1/e$.

Camino 1

Primero mostramos las curvas $F_{\ell\ell'm}$ ya mencionadas para el valor fijo de $\phi = 0.25$ y $T^* = 1.0$, y $T^* = 0.2$ en las Figuras 3.16 y 3.17, respectivamente.

Para este primer camino, se puede observar el comportamiento esperado para un fluido, en el cual las curvas para valores de t_B pequeños son 1 y rápidamente decaen desde dicho valor hasta alcanzar el 0. Para las tres componentes de $F_{\ell m}$ mostradas y para ambos valores de T^* , el reescalamiento temporal muestra una excelente convergencia. Para $T^* = 1.0$ (Figura 3.16(b)), los tres conjuntos de curvas reescaladas correspondientes a las diferentes componentes de $F_{\ell m}$ están muy cercanas entre sí. Esto último parece sugerir un fuerte acoplamiento entre los grados de libertad rotacional y traslacional para esta T^* , por tanto también un proceso de decorrelación muy similar. Para $T^* = 0.2$ (Figura 3.17(b)), hay una ligera separación entre las tres componentes, a la vez que las componentes angulares (F_{110} , F_{220}) decaen más rápido que la traslacional (F_{000}).

Camino 2

A continuación, mostramos los resultados para $\phi = 0.45$ y $T^* = 1.0$ en la Figura 3.18, y para $T^* = 0.2$ en la Figura 3.19.

La curva en la Figura 3.18(b) para $T^* = 1.0$ manifiesta un comportamiento similar al mostrado en la Figura 3.17(b), que corresponde a los parámetros $T^* = 0.2$ y $\phi = 0.25$ en el Camino 1, pero con una separación mayor entre las tres componentes de $F_{\ell m}$. La primera gran diferencia ocurre al bajar la temperatura a $T^* = 0.2$, dado que la Figura 3.19(b) muestra que la componente F_{220} parte del valor 1.2 y no de 1.0, como es de esperarse. Lo que a primera vista pareciera un error en el código, en realidad resultó ser una señal de un fenómeno interesante e inesperado. Procedimos a visualizar la configuración de la mezcla para estos parámetros a partir de las *snapshots* tomadas durante las simulaciones, a través del software OVITO (ver Figura 3.20). Lo anterior sugirió que el sistema comienza a mostrar un orden nemático, pues en la Figura 3.20(a) la mayoría de los parches en un color más oscuro son visibles, y en una vista rotada como el de la Figura 3.20(b), los núcleos en tonos más claros son los que resaltan. En esta clase de fluido, las orientaciones de las partículas están *bloqueadas* y sólo se permiten pequeñas oscilaciones alrededor de dichas orientaciones. Al mismo tiempo, en términos traslacionales prácticamente no hay restricciones y, en este sentido, sigue comportándose como un fluido. Esto ya se había manifestado en el comportamiento del MSD (ver Figura 3.12(b)). El hecho de que la componente F_{220} inicie en 1.2 refleja la orientación preferida del sistema, y proviene de las corridas de pre-producción en las cuales la mezcla termalizó y accedió a esta fase nemática.

Para confirmar nuestra hipótesis, recurrimos al parámetro de orden nemático λ , donde λ es el mayor autovalor de la matriz simétrica \mathbf{Q} , definida por (los detalles completos se encuentran en la literatura, por ejemplo el libro de Selinger[89]):

$$\mathbf{Q} = \left\langle \frac{3}{2} \left(\hat{\mathbf{u}} \otimes \hat{\mathbf{u}} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \right) \right\rangle, \quad (3.14)$$

aquí $\hat{\mathbf{u}}$ es el eje de simetría de la partícula, también llamado *director* y \mathbf{I} es el tensor de identidad de dimensión 3×3 . Este parámetro de orden es capaz de distinguir entre fases isotrópicas y nemáticas; en forma matricial, para los dos comportamientos extremos se puede escribir:

$$\mathbf{Q}_{\text{isotrópico}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \lambda = 0, \quad (3.15)$$

$$\mathbf{Q}_{\text{nemático}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \lambda = 1. \quad (3.16)$$

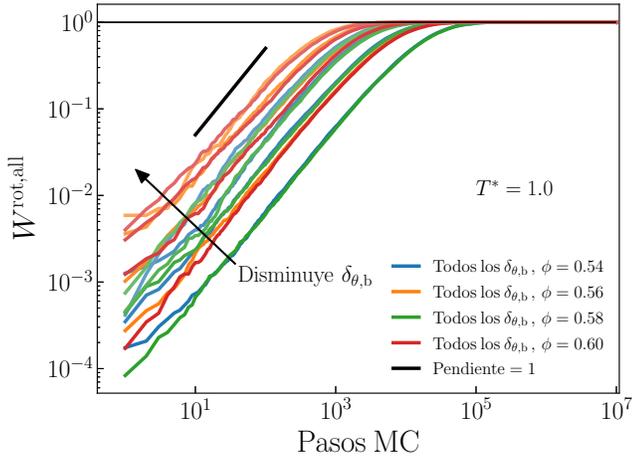
Para cada configuración tomada del fluido, es posible escribir una matriz 3×3 simétrica con la orientación de las partículas *patchy*, la cual después es diagonalizada y los tres eigenvalores obtenidos q_i son almacenados. Este cálculo fue realizado para cada par de parámetros (ϕ, T^*) y los resultados fueron graficados. Todos los sistemas estudiados resultaron ser isotrópicos, dentro de un error numérico en el rango 1%-2%, excepto para $\phi = 0.45$ y $T^* = 0.2$. En la Figura 3.21 se muestran dos ejemplos representativos de estos resultados: el primero indica isotropía (ver Figura 3.21(a)) y corresponde a los parámetros $\phi = 0.60$ y $T^* = 1.0$, y el caso nemático en la Figura 3.21(b) corresponde a los parámetros $\phi = 0.45$ y $T^* = 0.2$.

Camino 3

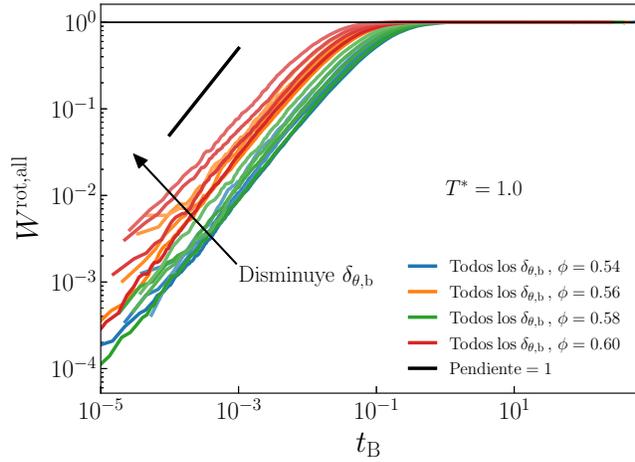
Los últimos resultados a ser discutidos son aquellos obtenidos para una temperatura fija en $T^* = 1.0$ y los cuatro valores de la fracción de llenado $\phi = 0.54, 0.56, 0.58$ y 0.60 , mostrados en las Figuras 3.22, 3.23, 3.24 y 3.25, respectivamente. Adicionalmente, al igual que en el caso rotacional del MSD de la sección 3.2.1, mostramos las curvas con la corrección a orden cúbico en la delta correspondiente, identificadas con la etiqueta '(c)' y con el parámetro C que fue utilizado para cada ϕ .

Estos resultados muestran la aparición del arresto dinámico a medida que la fracción de llenado aumenta, particularmente en la componente traslacional F_{000} . En la Figura 3.22(b) para $\phi = 0.54$ la curva decae en un tiempo relativamente corto, mientras que para los valores siguientes de $\phi = 0.56$ (ver Figura 3.23(b)) y $\phi = 0.58$ (ver Figura 3.24(b)) el decaimiento requiere de aproximadamente una y dos décadas más, respectivamente. En la Figura 3.25(b) para la fracción de llenado máxima, $\phi = 0.60$, se aprecia un arresto dinámico traslacional muy fuerte, al grado que dentro de la ventana de simulación no fue posible alcanzar el valor 0. Las componentes rotacionales F_{110} y F_{200} reflejan

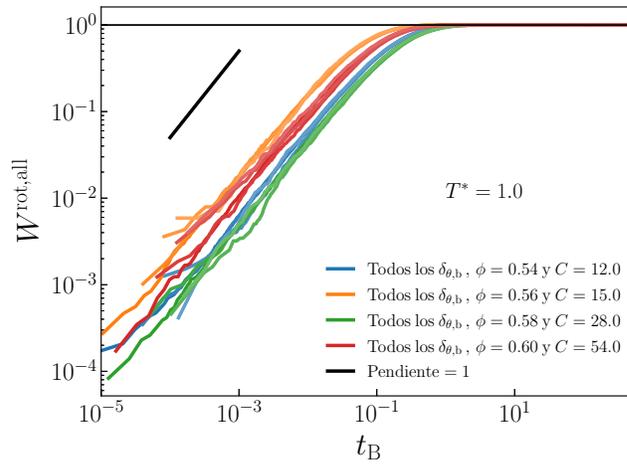
el hecho de que no hay señal alguna de arresto en los grados de libertad correspondientes, dado que las curvas para todos los casos de estudio decaen en tiempos cortos. Este último resultado refuerza la discusión referente a las curvas de MSD rotacional mostradas en la Sección 3.2.1. En términos del reescalamiento temporal, el algoritmo funciona para la componente traslacional F_{000} y todas las fracciones de llenado, incluso en el caso de $\phi = 0.60$ para el cual el valor de 0 no se alcanza y en el que la región de tiempos largos es ruidosa. Los términos angulares F_{110} y F_{220} aun proporcionan información dinámica relevante, ya que siguen mostrando la ausencia de arresto rotacional en el fluido a una T^* fija. A pesar de lo anterior, no es posible ignorar que el factor de reescalamiento en estos casos falla en lograr la convergencia hacia una sola *curva maestra*, y la separación entre las diferentes muestras correspondientes a cada valor de $\delta_{l,(b, s)}$ es grande. Con la adición del término cúbico de la expansión en series (ver Figuras 3.22(c)-3.25(c)) vemos una mejora muy marcada en la convergencia de las curvas, lo cual es un indicativo de que la inclusión de este término cúbico es necesaria cuando se exploran valores muy altos de ϕ . Además de incrementar el rango de aplicabilidad del método DMC, esta corrección nos permite recuperar la *curva maestra* rotacional en sistemas con un desacople fuerte entre los grados de libertad traslacionales y orientacionales. Un último comentario respecto al parámetro C , es que este no fue el mismo para el escalamiento de las curvas MSD rotacionales y las F^{self} . Si bien las diferencias no son tan pequeñas como pudiera esperarse (debido al error numérico siempre presente en este tipo de trabajos), esto definitivamente no demerita los resultados de aplicar esta corrección y sólo motiva a seguir refinando el cálculo de esta contribución.



(a) Sin el escalamiento temporal.

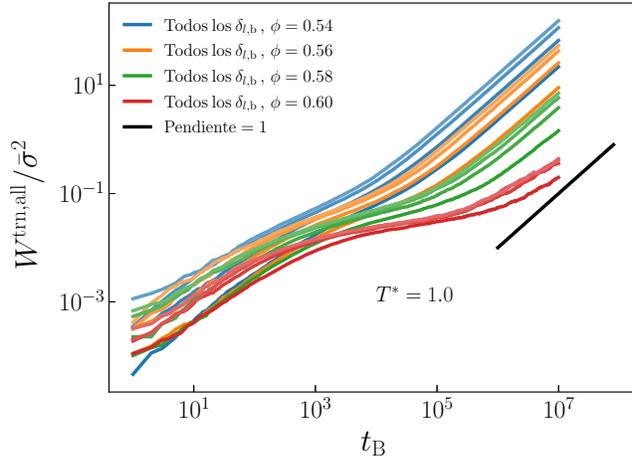


(b) Con el escalamiento temporal.

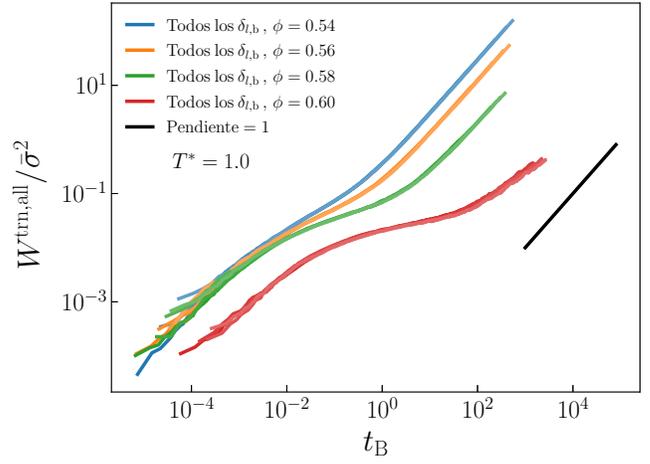


(c) Con el escalamiento temporal, valores de C en la figura.

Figura 3.14: MSD rotacional para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.54, 0.56, 0.58, 0.60$ y todos los valores de $\delta_{\theta,b}$.

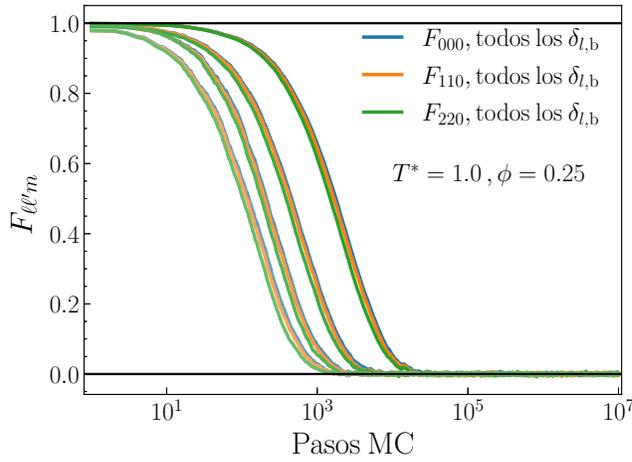


(a) Sin el escalamiento temporal.

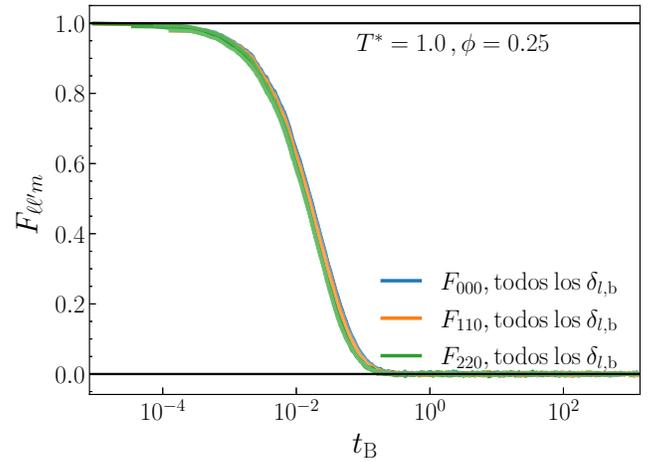


(b) Con el escalamiento temporal.

Figura 3.15: MSD traslacional para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.54, 0.56, 0.58, 0.60$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$.

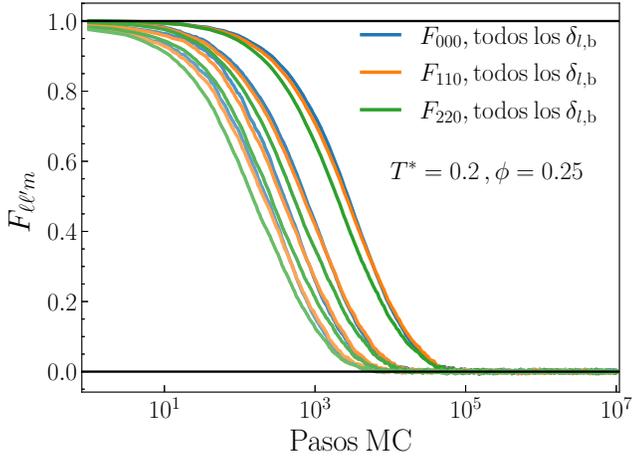


(a) Sin el escalamiento temporal.

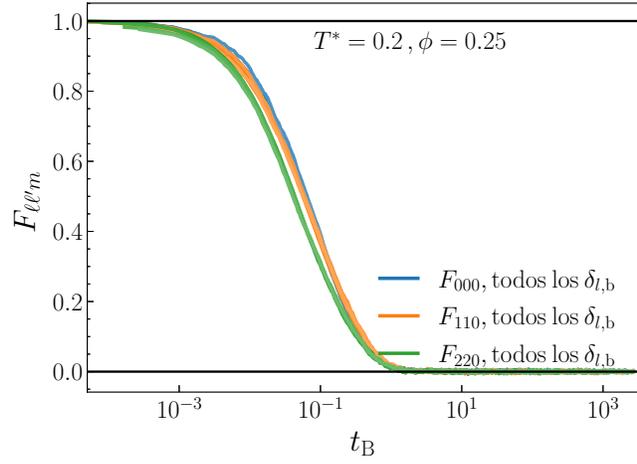


(b) Con el escalamiento temporal.

Figura 3.16: Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.25$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto.

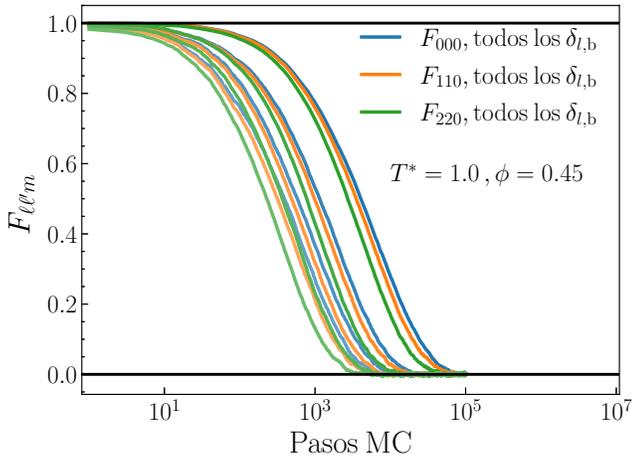


(a) Sin el escalamiento temporal.

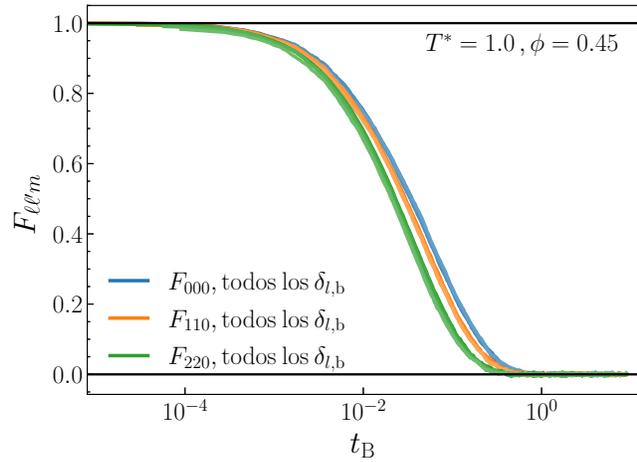


(b) Con el escalamiento temporal.

Figura 3.17: Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 0.2$, $\phi = 0.25$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto.

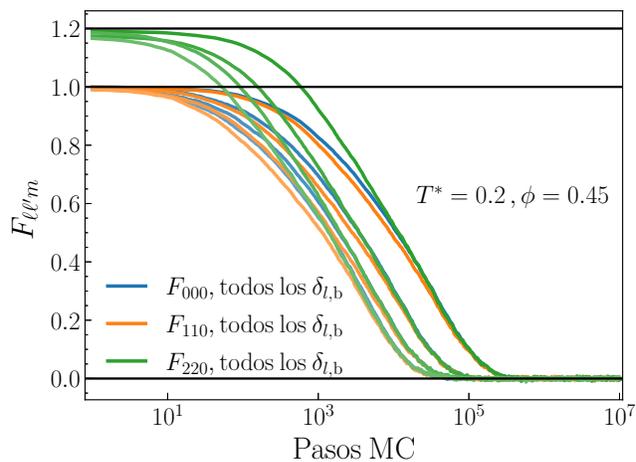


(a) Sin el escalamiento temporal.

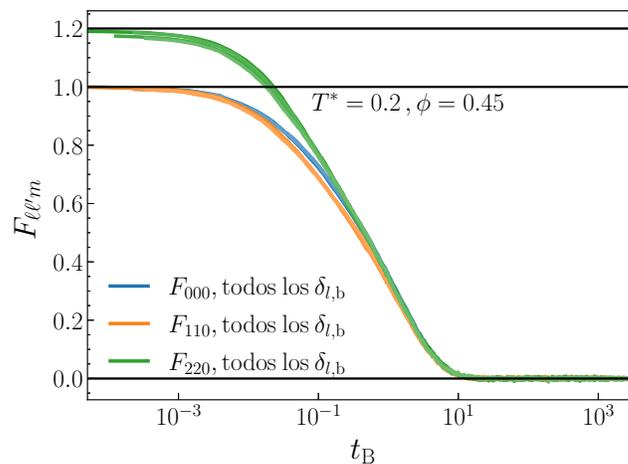


(b) Con el escalamiento temporal.

Figura 3.18: Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.45$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto.

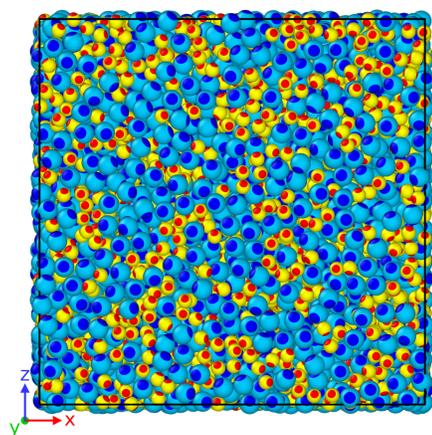


(a) Sin el escalamiento temporal.

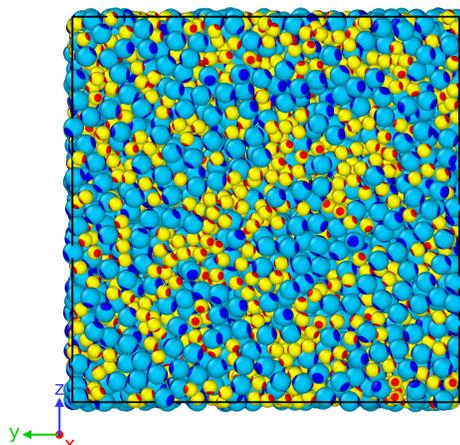


(b) Con el escalamiento temporal.

Figura 3.19: Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 0.2$, $\phi = 0.45$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto.

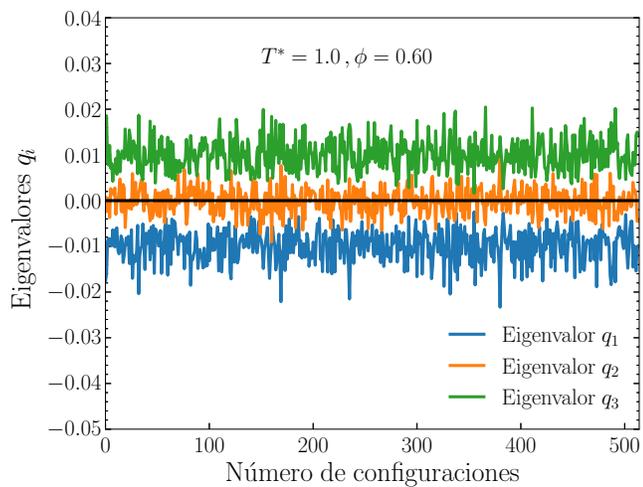


(a) La celda de simulación vista desde el plano xz .

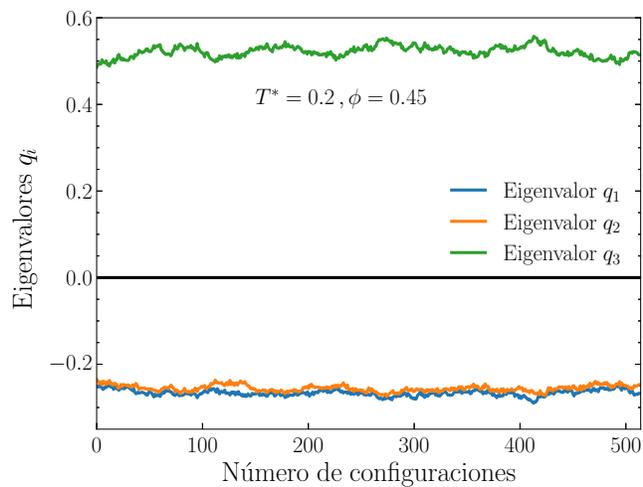


(b) La celda de simulación vista desde el plano yz .

Figura 3.20: Dos perspectivas de la mezcla binaria para $\phi = 0.45$ y $T^* = 0.2$; la visualización también sugiere que la mezcla está en una fase nemática.

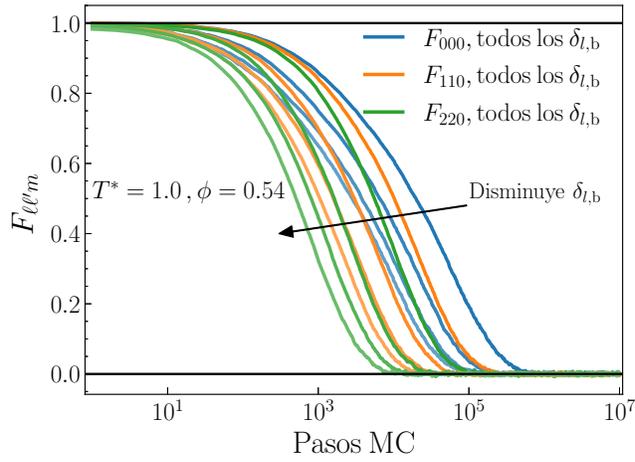


(a) Eigenvalores q_i para el caso isotrópico, con parámetros $\phi = 0.60$ y $T^* = 1.0$.

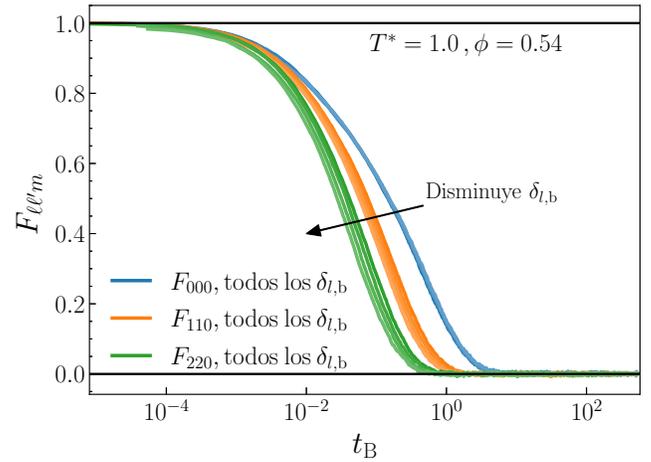


(b) Eigenvalores q_i para el caso nemático, con parámetros $\phi = 0.45$ y $T^* = 0.2$.

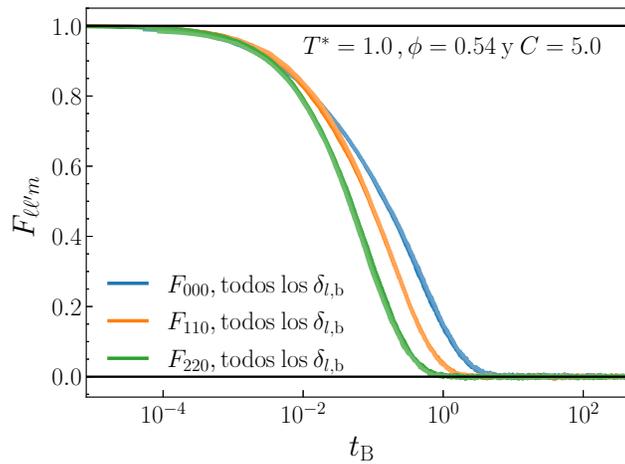
Figura 3.21: Eigenvalores del parámetro de orden nemático \mathbf{Q} .



(a) Sin el escalamiento temporal.

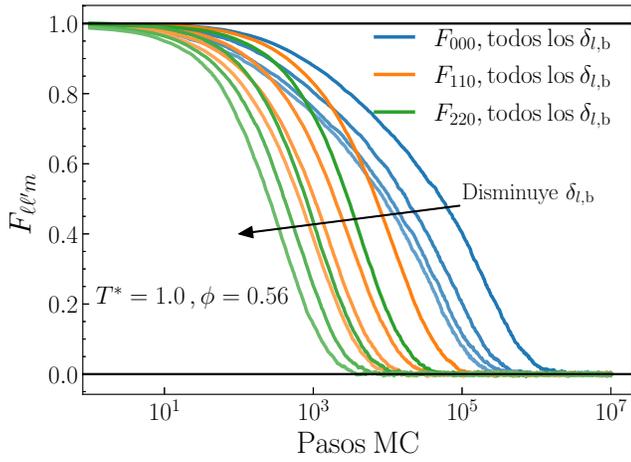


(b) Con el escalamiento temporal.

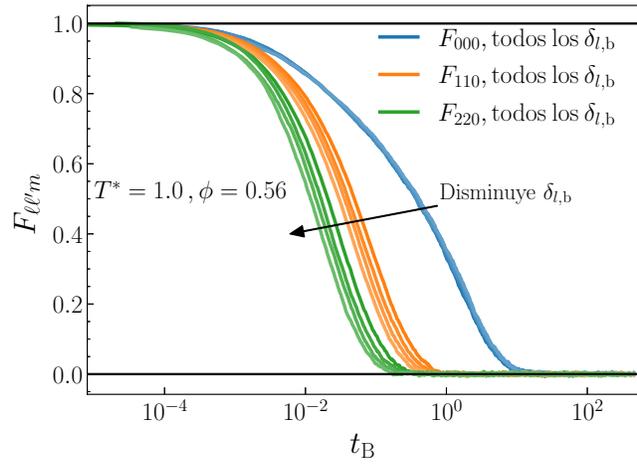


(c) Con el escalamiento temporal y $C = 5.0$ para F_{110} y F_{200} .

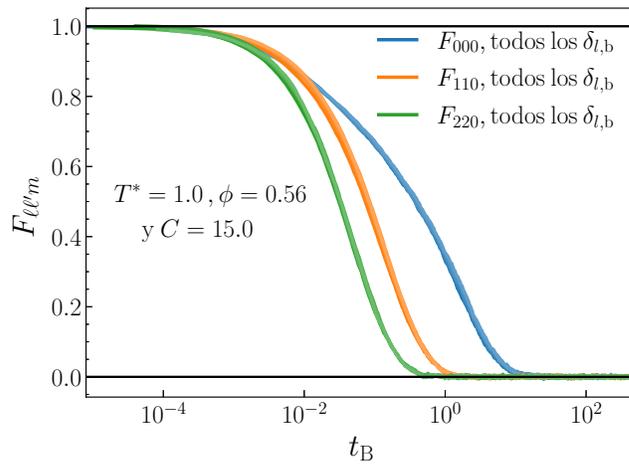
Figura 3.22: Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.54$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto.



(a) Sin el escalamiento temporal.

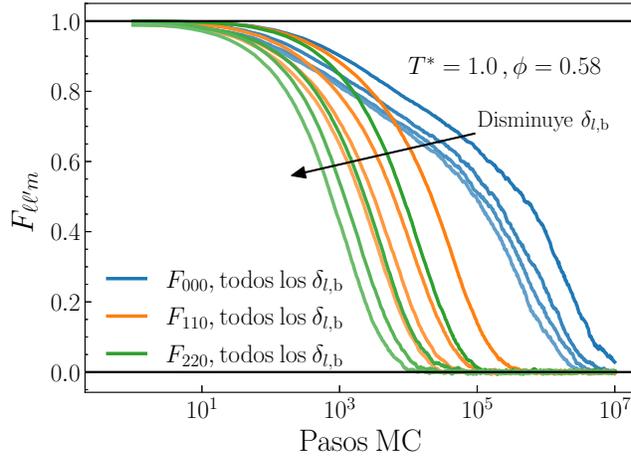


(b) Con el escalamiento temporal.

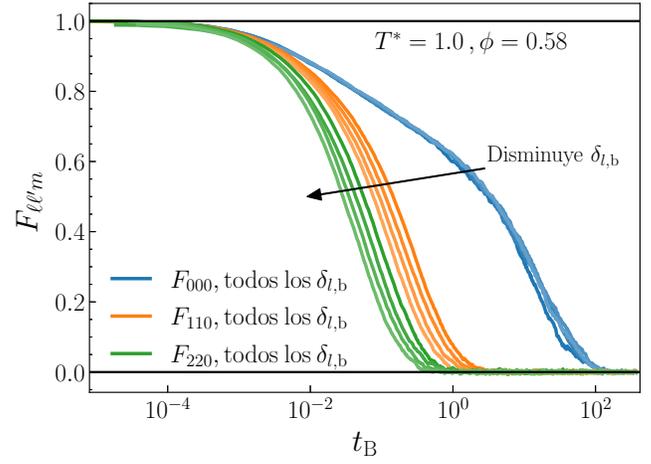


(c) Con el escalamiento temporal y $C = 15.0$ para F_{110} y F_{220} .

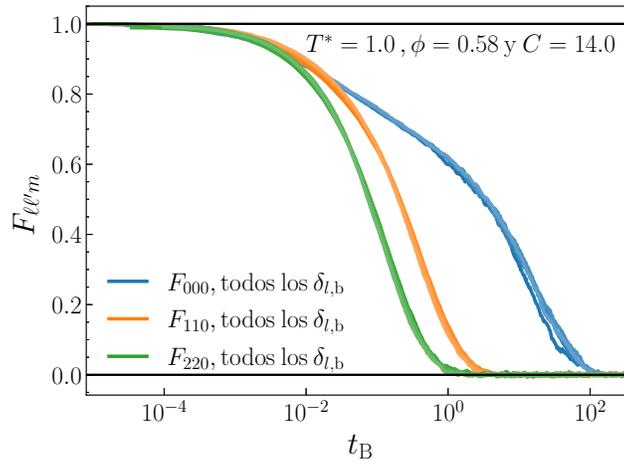
Figura 3.23: Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.56$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto.



(a) Sin el escalamiento temporal.

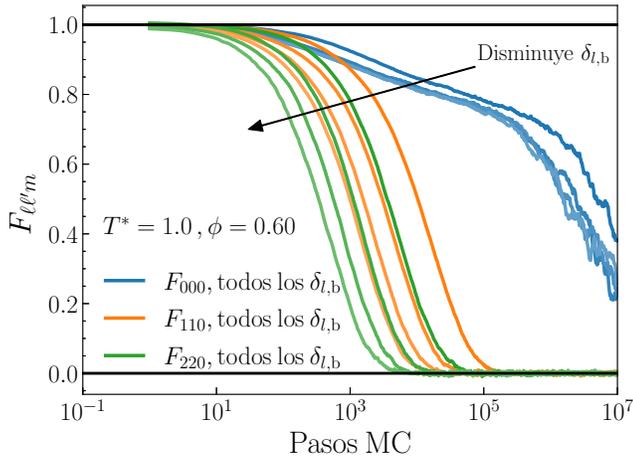


(b) Con el escalamiento temporal.

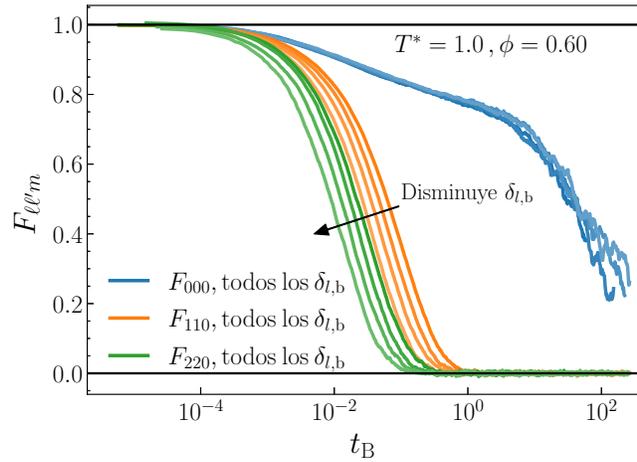


(c) Con el escalamiento temporal y $C = 14.0$ para F_{110} y F_{220} .

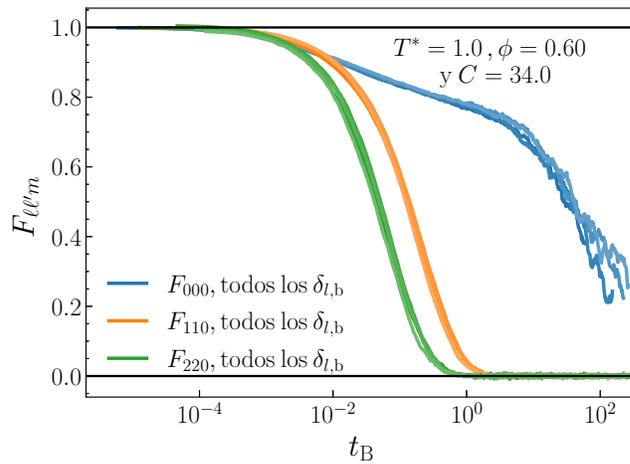
Figura 3.24: Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.54$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto.



(a) Sin el escalamiento temporal.



(b) Con el escalamiento temporal.



(c) Con el escalamiento temporal y $C = 34.0$ para F_{110} y F_{220} .

Figura 3.25: Curvas F_{000} , F_{110} y F_{220} para $T^* = 1.0$, $\phi = 0.54$ y todos los valores de $\delta_{l,b}$. Cada tono diferente del mismo color corresponde a un $\delta_{l,b}$ distinto.

Conclusiones

Hemos estudiado el arresto dinámico, tanto rotacional como traslacional, en un coloide tipo *patchy* bidisperso y siguiendo tres caminos distintos dentro del plano formado por los parámetros (ϕ, T^*) , mediante el método de Monte Carlo Dinámico. A pesar de que dicho método fue implementado fuera del rango de aplicabilidad previamente conocido, hemos mostrado en esta tesis que incluso a valores altos de la fracción de llenado se puede obtener buena información sobre la dinámica de un sistema complejo con interacciones anisotrópicas. Estos mismos resultados, para potenciales tipo esfera dura como los usados aquí, requerirían aproximaciones extra si se implementaran simulaciones de Dinámica Molecular o de Dinámica Browniana.

En todos los caminos explorados hubo señales del arresto dinámico, más o menos intensas, así como diferentes combinaciones de arresto traslacional o rotacional en función del par (ϕ, T^*) . El Camino 1 (con $\phi = 0.25$) mostró que al bajar la temperatura reducida T^* al valor de 0.2, prácticamente no hay arresto traslacional debido a la densidad relativamente baja, mientras que la curva de MSD rotacional comienza a mostrar evidencia de arresto a medida que la energía de interacción entre los parches es comparable con la energía térmica. En el Camino 2 ($\phi = 0.45$ fija) la densidad más alta permite a ambos tipos de arresto aparecer simultáneamente cuando se tiene la temperatura más baja de $T^* = 0.2$, y para los dos primeros caminos el reescalamiento temporal del método DMC funciona. El Camino 3 ($T^* = 1.0$ fija) exploró fracciones de llenado muy altos, y al hacerlo a una temperatura relativamente alta se obtuvo el caso opuesto al del Camino 1: el arresto traslacional se manifestó intensamente y debido a que el potencial tipo *patchy* es dominado por la energía térmica, no hubo señales de arresto rotacional. Sin embargo, este último camino también mostró que cuando el método DMC es implementado cerca de su límite de aplicabilidad (en lo que a fracción de llenado concierne) o fuera de dicho límite, el escalamiento temporal comienza a fallar. Esto último resulta ser particularmente cierto cuando existe un desacople muy fuerte entre los grados de libertad traslacionales y rotacionales, conduciendo a dificultades para lograr la convergencia a una sola *curva maestra*. Para solventar esta problemática en las curvas de MSD rotacional y de las componentes angulares de las funciones F^{self} , incluimos un término de corrección $C\delta_\theta$ en las ecuaciones de escalamiento (ecs. (2.34) y (2.35)), de modo que al elegir de

manera conveniente el valor del parámetro C , se puede mejorar considerablemente la convergencia en el reescalamiento. Mostramos que este término adicional abre la posibilidad de estudiar sistemas cada vez más cercanos a la transición vítrea con el método DMC, aprovechando así las ventajas que este método ofrece por sobre las simulaciones de DM y DB, y al mismo tiempo extendiendo el rango de aplicabilidad de esta técnica de simulación.

Para terminar vale la pena recalcar que en casi todos los casos cubiertos en esta tesis el escalamiento de pasos Monte Carlo a tiempo (tiempo Browniano) se obtuvo sin usar ningún parámetro ajustable. Toda la información necesaria para las ecs. (2.27) y (2.28) proviene de los parámetros del sistema y de los resultados de la simulación.

También es notable que en los caminos 1 y 2 se haya encontrado evidencia de un arresto rotacional mayor al arresto traslacional, para temperaturas bajas. Si bien la pérdida de movilidad es más o menos simultánea para ambos desplazamientos, sí es perceptible la diferencia antes mencionada. Esto se encuadra dentro del concepto de “vidrios líquidos”, que son sistemas recientemente propuestos que muestran arresto rotacional sin perder la movilidad traslacional [67, 68]. Aquí también se debe resaltar el hecho de que en estos dos caminos nos encontramos con el fenómeno contraintuitivo de niveles de ordenamiento local relativamente altos coexistiendo con una movilidad no nula; esto es, tenemos valores altos de los parámetros \bar{q}_4 y \bar{q}_6 pero sin que el MSD traslacional se sature.

En el Camino 2 ($\phi = 0.45$), el caso de $T^* = 0.2$ es peculiar, ya que más que “vidrio líquido” parece ir hacia la categoría de cristal líquido, ya que tiene un orden nemático apreciable. Estos últimos resultados, arriba mencionados, indican que la capacidad de este tipo de coloide *patchy* —esto es, coloides esféricos con dos parches circulares en extremos opuestos de la esfera— no son realmente buenos formadores de vidrios regulares. Su capacidad de formar “vidrios líquidos” parece promisorio, pero la exploración de este punto requiere de trabajo al futuro.

Referencias

- [1] Francesco Sciortino y Piero Tartaglia. Glassy colloidal systems. *Advances in Physics*, 54(6-7):471–524, 2005.
- [2] C. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267(5206):1924–1935, 1995.
- [3] M. Chiappini, E. Grelet y M. Dijkstra. Speeding up dynamics by tuning the noncommensurate size of rodlike particles in a smectic phase. *Physical Review Letters*, 124:087801, Feb 2020.
- [4] L. Janssen. Mode-coupling theory of the glass transition: A primer. *Frontiers in Physics*, 6, 2018.
- [5] E. Lázaro-Lázaro, J. Perera-Burgos, P. Laermann, T. Sentjabrskaja, G. Pérez-Ángel, M. Laurati, S. Egelhaaf, M. Medina-Noyola, T. Voigtmann, R. Castañeda-Priego y L. Elizondo-Aguilera. Glassy dynamics in asymmetric binary mixtures of hard spheres. *Physical Review E*, 99:042603, Apr 2019.
- [6] Najmeh Jafari, Behrouz Arab, Negar Zekri y Reza Fareghi-Alamdari. Experimental and simulation study on glass transition temperatures of gap with ionic-liquid-based energetic plasticizers. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 45(4):615–620, 2020.
- [7] Emanuele Boattini, Susana Marin-Aguilar, Saheli Mitra, Giuseppe Foffi, Frank Smallenburg y Laura Filion. Autonomously revealing hidden local structures in supercooled liquids. *Nature Communications*, 11:5479, 10 2020.
- [8] S. Marín-Aguilar, F. Smallenburg, F. Sciortino y G. Foffi. Monodisperse patchy particle glass former. *The Journal of Chemical Physics*, 154(17):174501, 05 2021.
- [9] C. Calahoo y L. Wondraczek. Ionic glasses: Structure, properties and classification. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, 8:100054, 2020.

- [10] Zhenli Zhang y Sharon C. Glotzer. Self-assembly of patchy particles. *Nano Letters*, 4(8):1407–1413, 2004. PMID: 29048902.
- [11] A. B. Pawar y I. Kretzschmar. Fabrication, assembly, and application of patchy particles. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(2):150–168, 2010.
- [12] H. J. Schneider y M. Shahinpoor. *Janus Particle Synthesis, Self-Assembly and Applications*. Smart Materials Series. The Royal Society of Chemistry, 2013.
- [13] R. Ramírez-Kantun. Dynamical arrest in Janus particles. Master’s thesis, CINVESTAV-Mérida, Mérida, México, 2019.
- [14] J.P. Hansen y I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Elsevier Science, 2006.
- [15] Z. Cheng, P.M. Chaikin, W.B. Russel, W.V. Meyer, J. Zhu, R.B. Rogers y R.H. Ottewill. Phase diagram of hard spheres. *Materials & Design*, 22(7):529–534, 2001. Materials and Technologies for Space Exploration.
- [16] P. Pusey y W. van Megen. The glass transition of hard-sphere colloids. *Physica Scripta*, 1992:261–264, 01 1992.
- [17] B. J. Alder y T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1208–1209, 11 1957.
- [18] W. W. Wood y J. D. Jacobson. Preliminary results from a recalculation of the monte carlo equation of state of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1207–1208, 11 1957.
- [19] P. Pusey y W. van Megen. Phase behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *nature*, 320:340–342, 03 1986.
- [20] P. N. Pusey W. Van Megen y P. Bartlett. Phase behavior of dispersions of hard spherical particles. *Phase Transitions*, 21(2-4):207–227, 1990.
- [21] P.N. Pusey, W. van Megen, S.M. Underwood, P. Bartlett y R.H. Ottewill. Colloidal fluids, crystals and glasses. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 176(1):16–27, 1991.
- [22] P. N. Pusey, E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, Wilson C. K. Poon y Michael E. Cates. Hard spheres: crystallization and glass formation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1909):4993–5011, 2009.
- [23] P. Royall, P. Charbonneau, M. Dijkstra, J. Russo, F. Smalenburg, T. Speck y C. Valeriani. Colloidal hard spheres: Triumphs, challenges and mysteries, 2023. Disponible en arXiv:2305.02452v3 [cond-mat.soft].

- [24] J. Dyre. Simple liquids' quasiuniversality and the hard-sphere paradigm. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(32):323001, jun 2016.
- [25] M. Kamp, B. de Nijs, M. N. van der Linden, I. de Feijter, M. J. Lefferts, A. Aloï, J. Griffiths, J. J. Baumberg, I. K. Voets y A. van Blaaderen. Multivalent patchy colloids for quantitative 3d self-assembly studies. *Langmuir*, 36(9):2403–2418, 2020. PMID: 32097015.
- [26] Weiya Li, Hervé Palis, Rémi Mérindol, Jérôme Majimel, Serge Ravaine y Etienne Duguet. Colloidal molecules and patchy particles: complementary concepts, synthesis and self-assembly. *Chemical Society Reviews*, 49:1955–1976, 2020.
- [27] S. Glotzer y M. Solomon. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. *Nature materials*, 6:557–562, 2007.
- [28] William R. Smith y Ivo Nezbeda. A simple model for associated fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3694–3699, 10 1984.
- [29] I. Nezbeda, J. Kolafa y Y. Kalyuzhnyi. Primitive model of water. *Molecular Physics*, 68(1):143–160, 1989.
- [30] R. P. Sear. Phase behavior of a simple model of globular proteins. *The Journal of Chemical Physics*, 111(10):4800–4806, 09 1999.
- [31] N. Kern y D. Frenkel. Fluid-fluid coexistence in colloidal systems with short-ranged strongly directional attraction. *The Journal of Chemical Physics*, 118(21):9882–9889, 05 2003.
- [32] M. H. Ford, S. M. Auerbach y P. A. Monson. On the mechanical properties and phase behavior of silica: A simple model based on low coordination and strong association. *The Journal of Chemical Physics*, 121(17):8415–8422, 10 2004.
- [33] Emanuela Bianchi, Ronald Blaak y Christos N. Likos. Patchy colloids: state of the art and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:6397–6410, 2011.
- [34] J. Chen y A. Kim. Brownian dynamics, molecular dynamics, and monte carlo modeling of colloidal systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 112(1):159 – 173, 2004.
- [35] Norikazu Ohtori, Shohei Miyamoto y Yoshiki Ishii. Breakdown of the stokes-einstein relation in pure lennard-jones fluids: From gas to liquid via supercritical states. *Physical Review E*, 95:052122, May 2017.
- [36] L. Elizondo-Aguilera, E. Cortés-Morales, P. Zubieta-Rico, M. Medina-Noyola, R. Castañeda-Priego, T. Voigtmann y G. Pérez-Ángel. Arrested dynamics of the dipolar hard sphere model. *Soft Matter*, 16(1):170 – 190, 2019.

- [37] L. Wang, X. Xu, Z. Li y T. Qian. Active brownian particles simulated in molecular dynamics. *Chinese Physics B*, 29(9):090501, sep 2020.
- [38] A. Antonov, S. Schweers, A. Ryabov y P. Maass. Brownian dynamics simulations of hard rods in external fields and with contact interactions. *Physical Review E*, 106:054606, Nov 2022.
- [39] N. de los Santos-López, G. Pérez-Ángel, R. Castañeda-Priego y J. Méndez-Alcaraz. Determining depletion interactions by contracting forces. *The Journal of Chemical Physics*, 157(7):074903, 08 2022.
- [40] K. Thackston, M. Casebeer, D. Deheyn, A. Gotz y D. Sievenpiper. Modeling electrodynamic interactions in brownian dynamics simulations. *IEEE Journal of Electromagnetics, RF and Microwaves in Medicine and Biology*, 7(2):176–181, 2023.
- [41] C. Báez, A. Torres-Carbajal, R. Castañeda-Priego, A. Villada-Balbuena, J. Méndez-Alcaraz y S. Herrera-Velarde. Using the second virial coefficient as physical criterion to map the hard-sphere potential onto a continuous potential. *The Journal of Chemical Physics*, 149(16):164907, 10 2018.
- [42] L. Hernández de la Peña, R. van Zon, J. Schofield y S. B. Opps. Discontinuous molecular dynamics for semiflexible and rigid bodies. *The Journal of Chemical Physics*, 126(7):074105, 2007.
- [43] S. Marín-Aguilar, R. Wensink, G. Foffi y F. Smallenburg. Rotational and translational dynamics in dense fluids of patchy particles. 02 2020.
- [44] M. Schmiedeberg, T. K. Haxton, S. R. Nagel y A. J. Liu. Mapping the glassy dynamics of soft spheres onto hard-sphere behavior. *Europhysics Letters*, 96(3):36010, oct 2011.
- [45] Chris Thomson, Leo Lue y Marcus N. Bannerman. Mapping continuous potentials to discrete forms. *The Journal of Chemical Physics*, 140(3):034105, 01 2014.
- [46] Néstor M. de los Santos-López, Gabriel Pérez-Ángel, José M. Méndez-Alcaraz y Ramón Castañeda-Priego. Competing interactions in the depletion forces of ternary colloidal mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 155(2):024901, 07 2021.
- [47] Jaime Martínez-Rivera, Alejandro Villada-Balbuena, Miguel A. Sandoval-Puentes, Stefan U. Egelhaaf, José M. Méndez-Alcaraz, Ramón Castañeda-Priego y Manuel A. Escobedo-Sánchez. Modeling the structure and thermodynamics of multicomponent and polydisperse hard-sphere dispersions with continuous potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 159(19):194110, 11 2023.

- [48] B. Cichocki y K. Hinsen. Dynamic computer simulation of concentrated hard sphere suspensions. i. simulation technique and mean square displacement data. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 166(3):473–491, 1990.
- [49] K. Kikuchi, M. Yoshida, T. Maekawa y H. Watanabe. Metropolis monte carlo method as a numerical technique to solve the fokker-planck equation. *Chemical Physics Letters*, 185(3-4):335–338, 1991.
- [50] D. Heyes y A. Branka. Monte carlo as brownian dynamics. *Molecular Physics*, 94(3):447–454, 1998.
- [51] E. Sanz y D. Marenduzzo. Dynamic monte carlo versus brownian dynamics: A comparison for self-diffusion and crystallization in colloidal fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 132(19):194102, 2010.
- [52] F. Romano, C. De Michele, D. Marenduzzo y E. Sanz. Monte carlo and event-driven dynamics of brownian particles with orientational degrees of freedom. *The Journal of Chemical Physics*, 135:124106, 09 2011.
- [53] A. Cuetos y A. Patti. Equivalence of Brownian dynamics and dynamic Monte Carlo simulations in multicomponent colloidal suspensions. *Physical Review E*, 92:022302, 09 2015.
- [54] D. Corbett, A. Cuetos, M. Dennison y A. Patti. Dynamic Monte Carlo algorithm for out-of-equilibrium processes in colloidal dispersions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20:15118, 04 2018.
- [55] F. García Daza, A. Cuetos y A. Patti. Dynamic monte carlo simulations of inhomogeneous colloidal suspensions. *Physical Review E*, 102:013302, Jul 2020.
- [56] J. Li, Y. Ma y W. Hu. Dynamic monte carlo simulation of non-equilibrium brownian diffusion of single-chain macromolecules. *Molecular Simulation*, 42(4):321–327, 2016.
- [57] A. Patti y A. Cuetos. Brownian dynamics and dynamic monte carlo simulations of isotropic and liquid crystal phases of anisotropic colloidal particles: A comparative study. *Physical Review E*, 86(1), 2012.
- [58] L. Tonti, F. García y A. Patti. Diffusion of globular macromolecules in liquid crystals of colloidal cuboids. *Journal of Molecular Liquids*, 338:116640, 2021.
- [59] A. Patti y A. Cuetos. Dynamics of colloidal cubes and cuboids in cylindrical nanopores. *Physics of Fluids*, 33(9):097103, 09 2021.

- [60] F. García, A. Puertas, A. Cuetos y A. Patti. Microrheology of colloidal suspensions via dynamic monte carlo simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 605:182–192, 2022.
- [61] C. Mayer, E. Zaccarelli, E. Stiakakis, C. Likos, F. Sciortino, A. Munam, M. Gauthier, N. Hadjichristidis, H. Iatrou, P. Tartaglia, H. Löwen y D. Vlassopoulos. Asymmetric caging in soft colloidal mixtures. *Nature materials*, 7:780–784, 2008.
- [62] Emanuela Bianchi, Julio Largo, Piero Tartaglia, Emanuela Zaccarelli y Francesco Sciortino. Phase diagram of patchy colloids: Towards empty liquids. *Physical Review Letters*, 97:168301, Oct 2006.
- [63] E. Bianchi, P. Tartaglia, E. Zaccarelli y F. Sciortino. Theoretical and numerical study of the phase diagram of patchy colloids: Ordered and disordered patch arrangements. *The Journal of Chemical Physics*, 128:144504, 05 2008.
- [64] P. Yunker, K. Chen, Z. Zhang, W. Ellenbroek, A. Liu y A. Yodh. Rotational and translational phonon modes in glasses composed of ellipsoidal particles. *Physical Review Letters*, 83:011403, Jan 2011.
- [65] Z. Zheng, F. Wang y Y. Han. Glass transitions in quasi-two-dimensional suspensions of colloidal ellipsoids. *Physical Review Letters*, 107:065702, Aug 2011.
- [66] Zdenek Preisler, Teun Vissers, Gianmarco Munaò, Frank Smallenburg y Francesco Sciortino. Equilibrium phases of one-patch colloids with short-range attractions. *Soft Matter*, 10:5121–5128, 2014.
- [67] Jörg Roller, Aleena Laganapan, Janne-Mieke Meijer, Matthias Fuchs y Andreas Zumbusch. Observation of liquid glass in suspensions of ellipsoidal colloids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(3):e2018072118, 2021.
- [68] Mohammed Alhissi, Andreas Zumbusch y Matthias Fuchs. Observation of liquid glass in molecular dynamics simulations, 2024.
- [69] M. Letz, R. Schilling y A. Latz. Ideal glass transitions for hard ellipsoids. *Physical Review E*, 62(4):5173–5178, october 2000.
- [70] L. Berthier y T. A. Witten. Glass transition of dense fluids of hard and compressible spheres. *Physical Review E*, 80:021502, 08 2009.

- [71] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller y E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [72] U. Bettolo, A. Puglisi, L. Rondoni y A. Vulpiani. Fluctuation-dissipation: Response theory in statistical physics. *Physics Reports*, 461(4):111–195, 2008.
- [73] F. Perrin. *Mathematical study of the rotational Brownian movement*. Tesis de doctorado, University of Paris, Paris, France, 1928.
- [74] G. Koenderink, H. Zhang, D. Aarts, M. Lettinga, A. Philipse y G. Nägele. On the validity of stokes-einstein-debye relations for rotational diffusion in colloidal suspensions. *Faraday Discussions*, 123:335–354, 2003.
- [75] J. Anderson, E. Jankowski, T. Grubb, M. Engel y S. C. Glotzer. Massively parallel monte carlo for many-particle simulations on gpus. *Journal of Computational Physics*, 254:27–38, 2013.
- [76] J. S. van Duijneveldt y D. Frenkel. Computer simulation study of free energy barriers in crystal nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 96(6):4655–4668, 1992.
- [77] Paul J. Steinhardt, David R. Nelson y Marco Ronchetti. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Physical Review B*, 28:784–805, Jul 1983.
- [78] P. Rein ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero y D. Frenkel. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a lennard-jones system at moderate undercooling. *The Journal of Chemical Physics*, 104(24):9932–9947, 1996.
- [79] M. Cristina Vargas y Gabriel Pérez-Ángel. Crystallization time scales for polydisperse hard-sphere fluids. *Physical Review E*, 87:042313, Apr 2013.
- [80] G. Foffi, F. Sciortino, E. Zaccarelli y P. Tartaglia. Dynamical arrest in dense short-ranged attractive colloids. *Journal of Physics - Condensed Matter*, 16(38):S3791, sep 2004.
- [81] W. van Meegen y H. Schöpe. The cage effect in systems of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 146(10):104503, 03 2017.
- [82] P. Hopkins, A. Fortini, A. Archer y M. Schmidt. The van hove distribution function for brownian hard spheres: Dynamical test particle theory and computer simulations for bulk dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 133(22):224505, 2010.

- [83] R. Ramírez-Kantun, Pérez Ángel G. y R. Castañeda-Priego. Dynamical arrest transition of a bidisperse two-patchy colloidal dispersion: A dynamic Monte Carlo study. *The Journal of Chemical Physics*, 160:1–19, 2024.
- [84] C. Gray, K. Gubbins y C. Joslin. *Theory of Molecular Fluids*. Number v. 1 in International series of monographs on chemistry. Clarendon Press, 1984.
- [85] M.E. Rose. *Elementary Theory of Angular Momentum*. Structure of matter series. Wiley, 1957.
- [86] R. Henderson y C. Gray. Perturbation theory of the pair correlation function in molecular fluids. *Canadian Journal of Physics*, 56(5):571–580, 1978.
- [87] Rolf Schilling y Thomas Scheidsteger. Mode coupling approach to the ideal glass transition of molecular liquids: Linear molecules. *Physical Review E*, 56:2932–2949, Sep 1997.
- [88] B. Mei, Y. Lu, L. An y Z. Wang. Two-step relaxation and the breakdown of the stokes-einstein relation in glass-forming liquids. *Physical Review E*, 100:052607, Nov 2019.
- [89] J. Selinger. *Introduction to the Theory of Soft Matter: From Ideal Gases to Liquid Crystals*. Soft and Biological Matter. Springer International Publishing, 2015.

Apéndice A

Detalles de la expansión en Armónicos Esféricos de las funciones F^{self}

El punto de partida es considerar la densidad microscópica de partículas en la posición \mathbf{r} , con orientación $\hat{\mathbf{u}}$ y al tiempo t , densidad que está definida por [36]:

$$\rho(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}; t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{a=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(t)) \delta^2(\hat{\mathbf{u}} - \hat{\mathbf{u}}_a(t)), \quad (\text{A.1})$$

aquí $\delta^2(\hat{\mathbf{u}} - \hat{\mathbf{u}}_a) = \delta(\phi - \phi_a) \delta(\cos \theta - \cos \theta_a)$, y los ángulos ϕ_a y θ_a determinan la orientación de la partícula a .

El siguiente paso es hacer la transformada de Fourier de la densidad $\rho(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}; t)$, que da como resultado:

$$\hat{\rho}(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{a=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_a(t)} \delta^2(\hat{\mathbf{u}} - \hat{\mathbf{u}}_a(t)). \quad (\text{A.2})$$

El correlador en el espacio de Fourier, $F(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t)$, está definido como:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t) &= \langle \hat{\rho}^*(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, t) \hat{\rho}(\mathbf{k}', \hat{\mathbf{u}}', t) \rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{N} \sum_{a,b=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}_a(t) - \mathbf{r}_b(0)]} \delta^2(\hat{\mathbf{u}} - \hat{\mathbf{u}}'_a(t)) \delta^2(\hat{\mathbf{u}} - \hat{\mathbf{u}}'_b(0)) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

En la ec. (A.3) sólo hay un vector de dispersión \mathbf{k} , debido a la invarianza del correlador bajo traslaciones del eje coordenado; de lo contrario, un término $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ carente de significado físico aparecería para un desplazamiento arbitrario \mathbf{a} del origen. De aquí en adelante, los promedios en la colectividad $\langle \cdot \rangle$ están sobreentendidos.

A pesar de que, en principio, se debe exigir que $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$, donde L es el tamaño

lineal de los sistemas y n_x, n_y, n_z son enteros, se considera $|\mathbf{k}| \gg \frac{2\pi}{L}$ y por lo tanto se ignora esta restricción, en otras palabras, se permite al vector \mathbf{k} cambiar de manera continua.

Por definición, $F(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t)$ es una función de dos magnitudes (k, t) y tres orientaciones $(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}')$. Esto último significa que es posible realizar una expansión en Armónicos Esféricos de la siguiente manera [86]:

$$F(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t) = \sum_{\substack{\ell\ell'\ell_k \\ mm'm_k}} \hat{F}_{mm'm_k}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) Y_m^\ell(\hat{\mathbf{u}}) Y_{m'}^{\ell'}(\hat{\mathbf{u}}') Y_{m_k}^{\ell_k*}(\hat{\mathbf{k}}), \quad (\text{A.4})$$

con $Y_m^\ell(\hat{\mathbf{u}})$ como los Armónicos Esféricos para la orientación $\hat{\mathbf{u}}$ y $\hat{F}_{mm'm_k}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t)$ como los coeficientes de la expansión, los cuales pueden obtenerse a través de la ortogonalidad de los Armónicos Esféricos:

$$\hat{F}_{mm'm_k}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) = \int d\hat{\mathbf{k}} d\hat{\mathbf{u}} d\hat{\mathbf{u}}' F(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t) Y_m^{\ell*}(\hat{\mathbf{u}}) Y_{m'}^{\ell'*}(\hat{\mathbf{u}}') Y_{m_k}^{\ell_k}(\hat{\mathbf{k}}). \quad (\text{A.5})$$

Ahora, sustituyendo a (A.3) en (A.5) y después de integrar las deltas de Dirac se obtiene:

$$\hat{F}_{mm'm_k}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{a,b=1}^N Y_m^{\ell*}(\hat{\mathbf{u}}_a(t)) Y_{m'}^{\ell'*}(\hat{\mathbf{u}}_b(0)) \int d\hat{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{ab}(t)} Y_{m_k}^{\ell_k}(\hat{\mathbf{k}}), \quad (\text{A.6})$$

donde $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_a(t) - \mathbf{r}_b(0)$.

Las funciones $F(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t)$ son, por definición, escalares que son independientes de la orientación de los ejes, es decir, deben obedecer que: $F(\tilde{R}\mathbf{k}, \tilde{R}\hat{\mathbf{u}}, \tilde{R}\hat{\mathbf{u}}', t) = F(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t)$, $\forall \tilde{R} \in SO(3)$. Esto implica que debe ser posible reunir los términos de la suma en (A.4) de tal manera que el resultado sea rotacionalmente invariante. Luego, dados los tripletes $Y_m^\ell(\hat{\mathbf{u}}) Y_{m'}^{\ell'}(\hat{\mathbf{u}}') Y_{m_k}^{\ell_k*}(\hat{\mathbf{k}})$, sus combinaciones lineales que también son invariantes rotacionales están definidas por [84]:

$$\Phi^{\ell\ell'\ell_k}(\hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', \hat{\mathbf{k}}) = \sum_{mm'm_k} C(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k) Y_m^\ell(\hat{\mathbf{u}}) Y_{m'}^{\ell'}(\hat{\mathbf{u}}') Y_{m_k}^{\ell_k*}(\hat{\mathbf{k}}), \quad (\text{A.7})$$

donde $\Phi^{\ell\ell'\ell_k}(\hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', \hat{\mathbf{k}})$ es un objeto invariante rotacionalmente que depende únicamente de los índices ℓ, ℓ', ℓ_k y $C(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k)$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan coefficients en la convención de Rose. Dichas combinaciones son únicas.

Para que las formas dadas por (A.7) aparezcan en la ec. (A.4), es necesario que se cumpla:

$$\hat{F}_{mm'm_k}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) = \tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) C(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k), \quad (\text{A.8})$$

con $\tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t)$ como un nuevo conjunto de coeficientes que sólo dependen de los índices ℓ, ℓ', ℓ_k .

Al juntas las ecs. (A.7) y (A.8), (A.4) se convierte en:

$$\begin{aligned}
F(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', t) &= \sum_{\substack{\ell\ell'\ell_k \\ mm'm_k}} \tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) C(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k) Y_m^\ell(\hat{\mathbf{u}}) Y_{m'}^{\ell'}(\hat{\mathbf{u}}') Y_{m_k}^{\ell_k*}(\hat{\mathbf{k}}) \\
&= \sum_{\ell\ell'\ell_k} \tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) \Phi^{\ell\ell'\ell_k}(\hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', \hat{\mathbf{k}}),
\end{aligned} \tag{A.9}$$

donde tanto $\tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t)$ como $\Phi^{\ell\ell'\ell_k}(\hat{\mathbf{u}}, \hat{\mathbf{u}}', \hat{\mathbf{k}})$ son invariantes rotacionales.

A partir de la definición de $\tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t)$, se puede multiplicar por un coeficiente de Clebsch-Gordan idéntico y sumar sobre todos los tres índices m [84]:

$$\sum_{mm'm_k} C(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k) \hat{F}_{mm'm_k}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) = \tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) \sum_{mm'm_k} C^2(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k). \tag{A.10}$$

Ahora, la regla de suma para los coeficientes de Clebsch-Gordan establece que:

$$\sum_{mm'} C(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k) C(\ell\ell'\bar{\ell}_k | mm'\bar{m}_k) = \delta_{\ell_k \bar{\ell}_k} \delta_{m_k \bar{m}_k}. \tag{A.11}$$

Tomando lo anterior y con $\ell_k = \bar{\ell}_k$, y $m_k = \bar{m}_k$ se obtiene:

$$\sum_{mm'm_k} C^2(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k) = \sum_{m_k} 1 = 2\ell_k + 1, \tag{A.12}$$

por lo tanto:

$$\tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) = \frac{1}{2\ell_k + 1} \sum_{mm'm_k} C(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k) \hat{F}_{mm'm_k}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t). \tag{A.13}$$

El siguiente paso es hacer la integral sobre $d\hat{\mathbf{k}}$ que permanece en (A.6). A partir de esta ecuación, resulta que para cada par de partículas a, b , hay una integral de la forma:

$$I_{m_k}^{\ell_k}(k) = \int d\hat{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ab}(t)} Y_{m_k}^{\ell_k}(\hat{\mathbf{k}}). \tag{A.14}$$

Para resolver estas integrales, se recurre a la expansión de Rayleigh [84]:

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\ell m} 4\pi i^\ell j_\ell(kr) Y_m^{\ell*}(\hat{\mathbf{k}}) Y_m^\ell(\hat{\mathbf{r}}), \tag{A.15}$$

aquí $j_\ell(kr)$ son las funciones esféricas de Bessel. Al sustituir esta expansión en la ec. (A.15) y

sumando sobre todos los índices ℓ, m :

$$I_{m_k}^{\ell_k}(k) = 4\pi i^{\ell_k} j_{\ell_k}(kr_{ab}(t)) Y_{m_k}^{\ell_k}(\hat{\mathbf{r}}_{ab}(t)). \quad (\text{A.16})$$

Recolectando los términos similares y reescribiendo a la ec. (A.6) se obtiene:

$$\hat{F}_{mm'm_k}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) = \frac{4\pi}{N} i^{\ell_k} \sum_{a,b=1}^N j_{\ell_k}(kr_{ab}(t)) Y_m^{\ell*}(\hat{\mathbf{u}}_a(t)) Y_{m'}^{\ell'*}(\hat{\mathbf{u}}_b(0)) Y_{m_k}^{\ell_k}(\hat{\mathbf{r}}_{ab}(t)), \quad (\text{A.17})$$

de donde $\tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t)$ puede ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) &= \frac{4\pi i^{\ell_k}}{N(2\ell_k + 1)} \sum_{a,b=1}^N j_{\ell_k}(kr_{ab}(t)) \\ &\times \sum_{mm'm_k} C(\ell\ell'\ell_k | mm'm_k) Y_m^{\ell*}(\hat{\mathbf{u}}_a(t)) Y_{m'}^{\ell'*}(\hat{\mathbf{u}}_b(0)) Y_{m_k}^{\ell_k}(\hat{\mathbf{r}}_{ab}(t)), \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

obteniendo finalmente:

$$\tilde{F}^{\ell\ell'\ell_k}(k, t) = \frac{4\pi i^{\ell_k}}{N(2\ell_k + 1)} \left[\sum_{a,b=1}^N j_{\ell_k}(kr_{ab}(t)) \sum_{\ell'} \Phi^{\ell\ell'\ell_k*}(\hat{\mathbf{u}}_a(t), \hat{\mathbf{u}}_b(0), \hat{\mathbf{r}}_{ab}(t)) \right], \quad (\text{A.19})$$

mostrando explícitamente como los coeficientes son invariantes rotaciones en sí mismos, y por tanto también lo son las ISF's.