



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Difusión orientacional en sistemas coloidales multipolares, análisis numérico y de simulación.

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Erwin Ramírez Solano

asesorada por

Dra. Honorina Ruiz Estrada

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

H. Puebla de Zaragoza.

14 de Agosto de 2017



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Difusión orientacional en sistemas coloidales multipolares, análisis numérico y de simulación.

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Erwin Ramírez Solano

asesorada por

Dra. Honorina Ruiz Estrada

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

H. Puebla de Zaragoza.

14 de Agosto de 2017

Difusión orientacional en sistemas coloidales multipolares, análisis numérico y de simulación.

Tesis

E. Ramírez Solano

Dra. H. Ruiz Estrada
Dr. R. Ramírez Sánchez



Facultad de Ciencias
Físico Matemáticas

Título: Difusión orientacional en sistemas coloidales
multipolares, análisis numérico y de simulación.

Estudiante: Erwin Ramírez Solano.

COMITÉ

Dra. Alexandra Deriabina
Presidente

Dr. Juan Nieto Frausto
Secretario

M.C. Pedro Tolentino Eslava
Vocal

Dra. Honorina Ruiz Estrada
Asesora

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Asesor

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	IV
Introducción	V
1. Cristales Coloidales	1
1.1. Coloides	1
1.1.1. Propiedades de los coloides	2
1.2. Cristales coloidales	3
1.2.1. Propiedades de Cristales Coloidales	4
1.3. Escalas de tiempo	6
2. Potenciales de interacción	9
2.1. Desarrollo multipolar electrostático	9
2.2. Potencial externo para un dipolo	10
2.3. Potencial externo para un cuadrupolo	11
2.4. Potencial de interacción multipolar a pares	13
2.4.1. Potencial de interacción dipolo-dipolo	13
2.4.2. Potencial de interacción cuadrupolo-cuadrupolo	14
3. Ecuación de Smoluchowski	15
3.1. Deducción de la Ecuación de Smoluchowski	15
3.1.1. Ecuación de Smoluchowski para una partícula	21
3.1.2. Ecuación de Smoluchowski para sistemas coloidales diluidos	22
4. Función de densidad de probabilidad orientacional (<i>pdf</i>)	23
4.1. <i>pdf</i> orientacional para coloides dipolares	23
4.2. <i>pdf</i> orientacional para coloidales cuadrupolares	23
5. Propiedades orientacionales	25
5.1. Difusión orientacional	25
5.2. Función de densidad de autocorrelación	25
5.3. Parámetros de Orden	28



6. Simulación en Dinámica Browniana	29
6.1. Introducción	29
6.1.1. Elementos simulación	30
7. Resultados	38
7.1. Análisis partícula dipolar	39
7.1.1. Función de densidad de probabilidad para una partícula dipolar	39
7.1.2. Parámetros de orden dipolo	40
7.1.3. Autodifusión orientacional dipolar	43
7.2. Análisis simulación partícula dipolar	44
7.3. Análisis partícula cuadrupolar	48
7.3.1. Función de densidad de probabilidad para una partícula cua- drupolar	48
7.3.2. Parámetros de orden cuadrupolo	50
7.3.3. Autodifusión orientacional cuadrupolar	52
Conclusiones	54
Apéndice A	56
Apéndice B	59
Apéndice C	69

Agradecimientos

Un agradecimiento especial a la Dra. Minerva Gonzáles Melchor y a la Lic. Columba Medel Hernández, por su ayuda invaluable en el desarrollo del algoritmo de simulación en Dinámica Browniana.

Resumen

En esta tesis, realizamos un estudio y análisis teórico de la difusión orientacional presente en los cristales coloidales, dichos sistemas están compuestos por partículas esféricas monodispersas que presentan un multipolo eléctrico puntual en su centro de masa que además son controlados mediante un campo homogéneo externo, el cual modifica el ordenamiento orientacional en dichas partículas, permitiendo la aparición de una mayor estructura orientacional en los cristales coloidales.

Para ello, necesitamos conocer explícitamente la función de densidad de probabilidad (*probability density function*, *pdf*, por sus siglas en inglés) de un cuerpo la cual depende de los parámetros de orden (un método iterativo permite evitar el truncamientos en dichos parámetros para conocer sus valores), la cual es solución de la ecuación Smoluchowski en el equilibrio. El método para resolver la ecuación de Smoluchowski consiste en utilizar la aproximación de Boltzmann para sistemas coloidales esféricos monodispersos muy diluidos y obtener la función de correlación a pares, la cual describe la variación de la densidad como función de la distancia medida desde una partícula de referencia; posteriormente se hallan los potenciales de interacción directa a pares debidos a cada configuración multipolar además del potencial eléctrico debido al campo homogéneo externo aplicado para finalmente llegar a los potenciales de interacción efectivos, para cada configuración multipolar y campo aplicado, que son necesarios en la ecuación de Smoluchowski.

Calculamos el factor de estructura dinámico, el coeficiente de difusión orientacional en la escala de tiempos cortos en una transición de fase isotrópica-nemática utilizando las predicciones de la *pdf* e incluyendo el hecho de que la cristalización es un proceso realizado por movimientos locales, esto es, por la difusión a tiempos cortos [3, 7]. La difusión orientacional para el caso de sistemas coloidales con incrustación dipolar es positiva y creciente, debido a que el sistema se va ordenando orientacionalmente, ocasionado claro, por el incremento cada vez mayor en la intensidad del campo externo. Para poder visualizar el ordenamiento se implementa una simulación en dinámica Browniana y se obtiene la difusión orientacional para las partículas coloidales dipolares, la cual también es creciente, para las partículas en presencia de un campo externo dado.

Por otro lado, en las partículas coloidales con incrustación cuadrupolar, el proceso de difusión orientacional es anómalo para una configuración de campo dado y mientras que en la otra configuración de campo la difusión orientacional es positiva y creciente.

Introducción

La materia que nos rodea se encuentra presente en una amplia gama de estados de agregación que se diferencian entre sí por sus propiedades físicas y químicas, tal es el caso de los estados gaseoso, plasma, líquido, sólido entre otros muchos más que existen, una particularidad de estos últimos dos, es que algunas combinaciones de disolvente (líquido) y soluto (sólido) aparecen como suspensiones coloidales que presentan nuevas propiedades que normalmente no se esperarían en sus estados por separado.

Las suspensiones coloidales se componen de un disolvente (una fase continua) con partículas que presentan un tamaño de entre 50 a 600 picómetros [1] según el tipo de solvente mientras que el coloide es una partícula con un tamaño que puede estar comprendido entre 1 nm - 10 μm [2] al presentar este tamaño, esta partícula es lo suficientemente grande como para dispersar la luz visible y presentar un movimiento térmico debido a las colisiones con las moléculas del solvente.

La suspensión de partículas coloidales utilizada en este trabajo, presentan una incrustación multipolar en su centro de masa, que al estar en presencia de un agente externo (campo eléctrico homogéneo) da origen a una nueva fase de ordenamiento (ordenamiento del tipo orientacional) un fenómeno similar ocurre en los cristales líquidos, que ante esa similitud en la literatura las suspensiones coloidales se les puede considerar también cristales coloidales [2].

Una descripción en tiempo real de los cristales coloidales conformados por N -partículas involucra: tres coordenadas posicionales ($\vec{r} = (x, y, z)$), tres coordenadas del momento traslacional ($\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$), tres coordenadas orientacionales ($\hat{u} = (u_x, u_y, u_z)$) y tres coordenadas del momento angular ($\vec{\Omega} = (\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z)$) además de la coordenada temporal, las cuales van cambiando de manera dinámica por ello conocerlas todas no es posible a menos de utilizar modernas técnicas de simulación (Dinámica Browniana, DB) otro camino consiste en emplear una descripción estadística en una escala de tiempo característico, llamado tiempo Browniano (τ_B) o Difusivo (τ_D), en el cual, las coordenadas del momento traslacional y angular de las partículas coloidales han relajado, simplificando así en gran medida, la descripción estadística. En este equilibrio termodinámico los términos correspondientes a la posición y orientación de las partículas coloidales son de suma importancia para su descripción.

En este trabajo, el objeto de interés y análisis es el cambio dinámico de la orientación de las partículas coloidales multipolares al aplicar un campo homogéneo externo.

En trabajos recientes [3–6] se han reportado transiciones de fase inducidas en los cristales coloidales, dipolares y cuadrupolares al aplicarles un campo eléctrico homogéneo, considerando a la *pdf* orientacional para sistemas muy diluidos (aproximación de Boltzmann) como solución a la ecuación de Smoluchowski en el equilibrio. En este trabajo hallamos los parámetros de orden con un método de recursión directa que permite conocer el grado de ordenamiento del sistema coloidal multipolar al hacer un análisis en la autodifusión orientacional. Los métodos recursivos han probado dar buenos resultados al evitar hacer un desarrollo en serie de Taylor en la función de correlación par [6].

De igual manera, se implementa una simulación en Dinámica Browniana para así conocer la evolución temporal en las orientaciones de las partículas coloidales dipolares, en nuestro caso se aplica un campo homogéneo externo y los efectos del baño térmico también son considerados, todo esto permite hacer un análisis de la autodifusión orientacional y compararla con el método de recursión directa.

Este trabajo se encuentra desglosado de la siguiente manera:

- ◇) Capítulo 1: Cristales coloidales
- ◇) Capítulo 2: Potenciales de interacción
- ◇) Capítulo 3: Ecuación de Smoluchowski
- ◇) Capítulo 4: Función de densidad de probabilidad orientacional *pdf*
- ◇) Capítulo 5: Propiedades orientacionales
- ◇) Capítulo 6: Simulación en dinámica Browniana
- ◇) Capítulo 7: Resultados

Finalmente se presentan las conclusiones

Capítulo 1

Cristales Coloidales

Los cristales coloides, al hablar sobre su composición física, son un sistema formado por dos fases, una es una fase continua (fase líquida), y la otra fase que es la dispersante se presenta en forma de partículas, las cuales son sólidas.

En el presente capítulo se abordarán propiedades de los cristales coloidales.

1.1. Coloides

Los coloides, son partículas que presentan un rango de tamaños que puede variar desde 1 nm hasta los 10 μm , esta enorme diferencia en tamaños permite, a las suspensiones coloidales, dispersar la luz visible, la cual tiene un espectro comprendido entre los 390 nm y 750 nm, de esa manera podemos distinguir una suspensión de una solución, la suspensión coloidal dispersará la luz visible mientras que la solución la refractará. Dado que la suspensión coloidal dispersa la luz visible, al colocar un haz se observará una trayectoria iluminada, este efecto reflejante se le conoce como efecto Tyndall después de que Jhon Tyndall lo observó en 1869.

Debido a que al hacer incidir un haz de luz sobre la suspensión coloidal y a causa de las interacciones de la radiación electromagnética con la materia, la radiación resultante se propaga en todas direcciones, con lo cual el haz incidente se dice que fue dispersado. Durante dicho proceso las propiedades de la radiación incidente pueden ser o no modificadas, como la longitud de onda, frecuencia, etc. Y en el caso de que la radiación dispersada presente la misma frecuencia que la radiación incidente, se habla que el proceso de dispersión fue elástica.

Como las partículas suspendidas, partículas coloidales, son más grandes que las partículas del disolvente, experimentarán un bombardeo ocasionado por estas diminutas partículas que conforman al disolvente, manteniendo en movimiento azaroso por estos choques aleatorios, lo cual es conocido como movimiento Browniano, en honor a Robert Brown, botánico Inglés que dio cuenta de este tipo de movimiento en su

estudio sobre los granos de polen suspendidos en agua.

El tamaño de estas partículas es de suma importancia para poder ser catalogado como partícula coloidal y está comprendido entre:

$$1nm \leq 2\sigma \leq 10\mu m$$

σ -radio de la partícula coloidal.

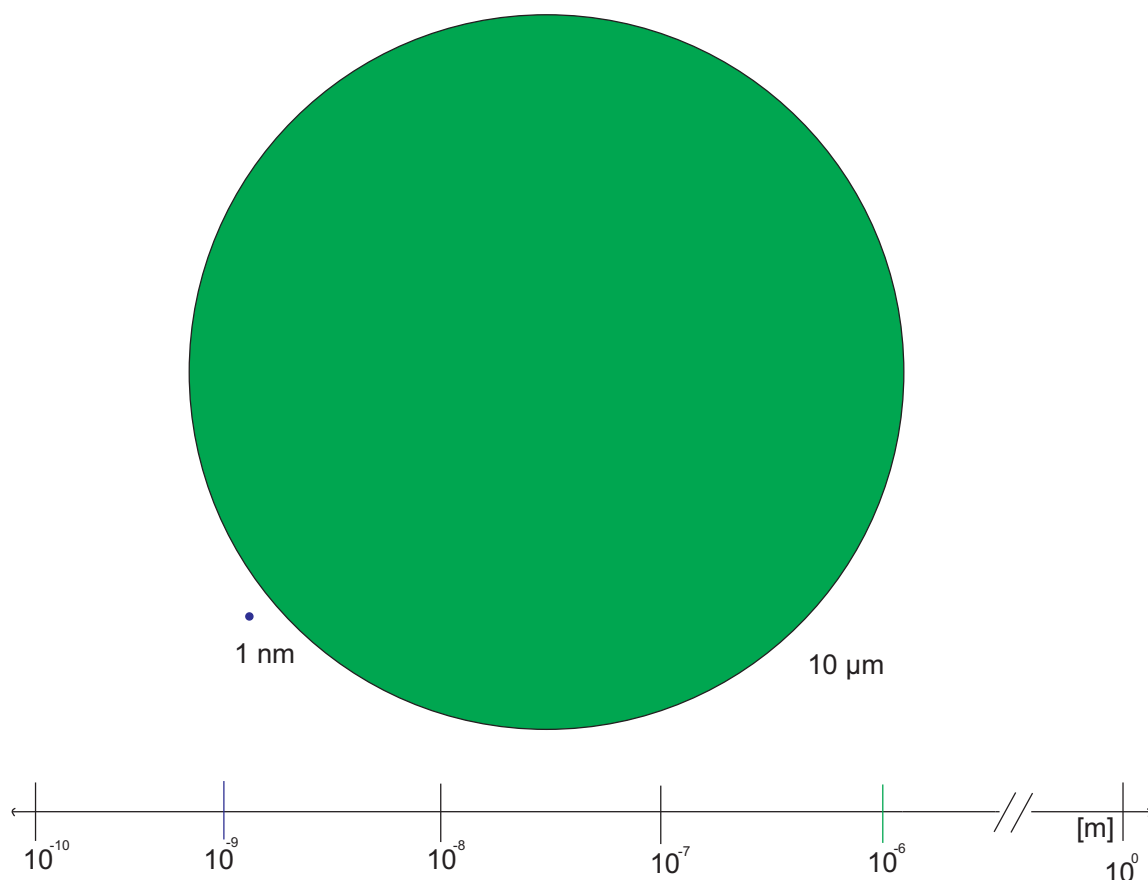


Figura 1.1: Dimensiones lineales mínimas y máximas para una partícula coloidal.

La importancia del estudio de este tipo de sistemas radica en la escala de tamaños en la cual se encuentran y engloba: virus, bacterias, compuestos orgánicos, proteínas, ADN, entre otros muchos más. Hablamos de una escala biológica, de vida, donde las partículas coloidales son de vital importancia, así como sus propiedades físicas.

1.1.1. Propiedades de los coloides

Con un tamaño que puede variar entre 1 nm como mínimo y 10 μm para su tamaño más grande, las partículas coloidales o Brownianas pueden dispersar la luz visible y dar información dinámica y estructural del sistema coloidal, es por ello que



han sido objeto de estudio desde mediados del siglo XIX, actualmente los estudios sobre dichas suspensiones coloidales son tan variados por la diversidad de propiedades físico-químicas que presentan y por la semejanza termodinámica con los cristales líquidos y fluidos moleculares, los cuales están conformados por unidades moleculares en exclusividad.

Estas partículas coloidales se encuentran en un medio que está formado por partículas mucho más pequeñas que son las que componen la fase continua (o fase líquida) y son las causantes del movimiento Browniano. Otra característica muy importante de las partículas coloidales es que al estar en reposo estas no se precipitan al fondo del objeto donde se encuentran confinadas, en otras palabras, no presentan sedimentación.

De igual manera estas partículas coloidales pueden estar cargadas eléctricamente y crear interacciones entre ellas de corto y largo alcance, y también responderán al aplicarles un campo eléctrico homogéneo externo el cual modificará su vector de orientación (momento eléctrico) ocasionando una orientación en la dirección del campo aplicado, creando un ordenamiento del tipo orientacional.

1.2. Cristales coloidales

Nuestro sistema está conformado por partículas coloidales monodispersas, que son partículas esféricas con una incrustación multipolar puntual en su centro de masa, dentro de un solvente (fase continua), que toma el papel de baño térmico y ocasiona un movimiento Browniano, el cual mantiene en movimiento a las partículas coloidales y evita así la sedimentación.

Al estar en un movimiento Browniano, podemos decir que las partículas coloidales no presentan una estructura regular y se encuentran en una fase isotrópica. No así, cuando un agente externo, como un campo, es aplicado es ahí donde resulta que las partículas coloidales consiguen una mayor estructura (orientándose en dirección del campo aplicado) y presentan propiedades de cristales, debido a su nueva fase en la cual se encuentran, la fase nemática.

Es importante hacer notar la diferencia básica entre un cristal líquido y un cristal coloidal, en el primero se presenta un ordenamiento posicional y orientacional lo cual da origen a estructuras regulares de largo alcance y a su conocida estructura cristalina con alto grado de anisotropía. Mientras que un cristal coloidal no presenta orden alguno.

Algunas mesofases que presentan los cristales líquidos y que también presentan los cristales coloidales son:

- Fase isotrópica: Inexistencia de orden posicional u orientacional de las partículas

que conforman del sistema.

- Fase nemática: Las partículas carecen de orden posicional pero no de orden orientacional debido a la preferencia del vector director de orientación (también llamado vector nemático).

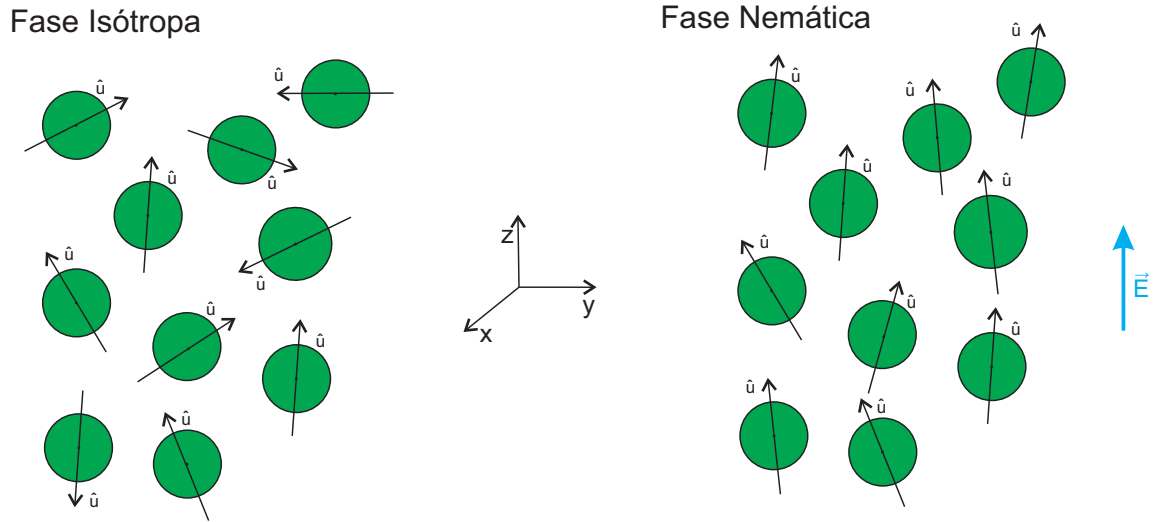


Figura 1.2: Esquema de mesofases en el cristal coloidal

1.2.1. Propiedades de Cristales Coloidales

Las propiedades que presentan este tipo de sistemas físicos están íntimamente vinculadas con la mesofase en la cual se encuentran. Algunas de las propiedades dinámicas de gran interés son la viscosidad, propiedades magnéticas (como la susceptibilidad magnética, relajación magnética), eléctricas (que engloban el apantallamiento de Coulomb, iones, etc.) y ópticas (dispersión de luz) así como el mismo proceso de cristalización que es realizado por movimientos locales [7] en una escala de tiempo específica.

Este proceso local, brinda una mayor estructura, mayor ordenamiento orientacional, y da origen a propiedades anisótropas del sistema que dependen del vector director. En este trabajo nos interesa analizar la difusión debido a su relación con el desplazamiento de las partículas Brownianas que es ocasionado por el baño térmico en presencia de un campo externo homogéneo. El proceso de difusión es tan general que engloba distintos estados de agregación de la materia desde gases, sólidos, líquidos y los mismos cristales coloidales entre otros más. Estas interacciones entre las partículas coloidales y la fase continua tienen un efecto neto que induce un desplazamiento.

Difusión traslacional

Existen dos tipos de procesos difusivos que deben ser distinguidos: *difusión colectiva* y *autodifusión*, donde la difusión colectiva describe el movimiento del centro de masa de muchas partículas Brownianas simultáneamente a diferencia de la autodifusión que describe la dinámica del centro de masa de una sola partícula Browniana considerando los efectos de las interacciones con las demás partículas Brownianas.

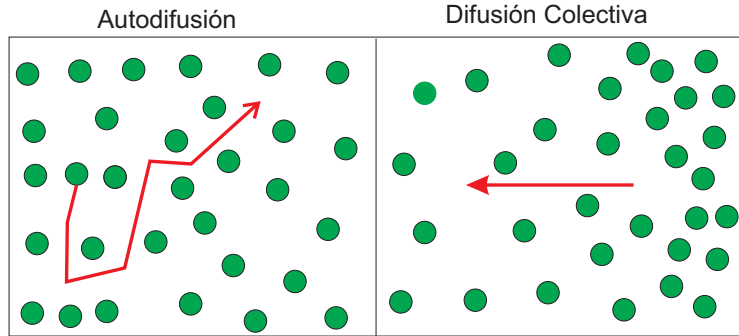


Figura 1.3: (a) Proceso de autodifusión traslacional: movimiento térmico de una sola partícula considerando las interacciones con las demás partículas (el movimiento resultante lo indica la flecha roja), (b) Difusión colectiva: el gradiente de concentración induce un transporte de masa de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración (como lo indica la flecha).

Difusión rotacional

Al considerar a las partículas coloidales con una incrustación multipolar en su centro de masa, la forma de la incrustación define un eje axial o dos ejes axiales, por ello es necesario considerar una difusión rotacional en adición a la difusión traslacional, dado que el vector de orientación cambia como resultado del movimiento Browniano ocasionado por las incesantes colisiones con las moléculas del fluido. El cambio aleatorio en la orientación es mencionado como *movimiento Browniano rotacional*, mientras que el movimiento del centro de masa de las partículas coloidales es mencionado clásicamente como *movimiento Browniano traslacional* [8].

La orientación de cada partícula es especificada con el vector unitario $\hat{u}$. Restringiendo así el movimiento de las partículas uniaxiales o biaxiales según sea el caso a una esfera unitaria.

EL movimiento térmico de una sola partícula en un sistema macroscópicamente homogéneo hace referencia a la autodifusión, en donde la palabra *auto* es una etiqueta que hace referencia a la dinámica de una sola partícula. El movimiento difusivo de una partícula es cuantificable al considerar la posición del centro de masa $\vec{r}_0$ al tiempo

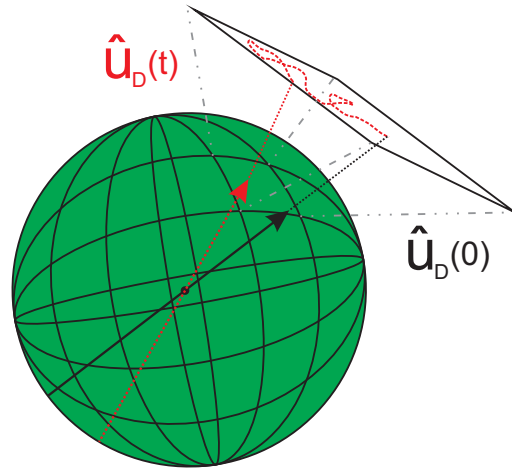


Figura 1.4: El cambio continuo en el vector de orientación da origen a un movimiento Browniano orientacional el cual se desarrolla dentro de una esfera unitaria $\hat{u}$.

$t=0$ e indicar a $\vec{r}(t)$ como la posición de la partícula a cualquier tiempo t . Es posible hallar un promedio de los diversos desplazamientos que realiza la partícula. Para esta partícula Browniana, existe una cantidad que caracteriza su movimiento y es el llamado desplazamiento cuadrático medio (traslacional), que es definida:

$$W(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(t=0)|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}(t) - \vec{r}(t=0))^2 \quad (1.1)$$

Contrario a la difusión colectiva que involucra el movimiento de muchas partículas de manera simultánea, introduciendo un gradiente en la densidad, la autodifusión nos da información detallada de la dinámica de una sola partícula en un sistema con densidad homogénea. A esta partícula se le pueden asociar diversos nombres en la literatura pero su significado físico es el mismo (partícula traza, partícula marcada) y el remanente de partículas Brownianas es llamado partículas huéspedes.

1.3. Escalas de tiempo

El movimiento en este tipo de sistemas tan complejos se analiza subdividiendo el tiempo en pequeñas escalas bien definidas que permitan analizar el movimiento en las diversas escalas de tamaño de los elementos que componen al sistema coloidal como el caso del solvente (o medio continuo conformado por partículas de una sola especie) que es el causante del movimiento Browniano en las partículas coloidales, y el cual presenta un tiempo característico de $\tau_s \approx 10^{-14}s$.

Las partículas coloidales al encontrarse en un solvente describen el movimiento Browniano antes mencionado el cual está estrechamente relacionado con las colisiones



aleatorias ocasionadas por las moléculas del solvente, dicho movimiento errático se puede describir por las ecuaciones de Newton, donde las interacciones de las partículas Brownianas con el solvente son tomadas en cuenta por el hecho de que la fuerza está fluctuando. En general para su mejor comprensión se utilizan aproximaciones para sus propiedades estadísticas, como lo es en la fluctuación de la fuerza en el caso de una sola partícula. Una ventaja de esta aproximación es el hecho de que podemos hacer notar una escala de tiempo en el movimiento Browniano para el caso de soluciones muy diluidas.

La importancia del movimiento Browniano cobra relevancia en el intervalo de tiempo de $\tau_B \approx 10^{-9}s$ ($\tau_B = \frac{M}{\gamma}$) donde M es la masa de la partícula Browniana y γ el coeficiente de fricción, que es considerada como escala de tiempos cortos y es la causante del ordenamiento del tipo orientacional creando una cristalización en la suspensión coloidal. Hasta $\tau_D \approx 10^{-3}s$ que corresponde a tiempos largos, también llamada escala difusiva y nos permite hallar propiedades dinámicas y estáticas que son de gran relevancia.

Podemos hacer notar que si el tiempo $t \ll M/\gamma$, el desplazamiento cuadrático medio $W(t)$ de la partícula coloidal es proporcional a t^2 , lo que implica un movimiento balístico en la escala de tiempos cortos (escala de Fokker-Planck) por lo cual $W(t) \sim t^2$ mientras que para tiempos largos $t \gg M/\gamma$ el desplazamiento cuadrático de la partícula tendrá un comportamiento lineal con el tiempo $W(t) \sim t$, lo cual implica que el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico.

En esta escala de tiempo, la dependencia lineal antes mencionada queda dada por:

$$W(t) = 6D_0t \quad (1.2)$$

Donde D_0 es el coeficiente de difusión de Stoke-Einstein.

Para el sistema que analizamos, las partículas que interactúan lo hacen a corto alcance en la escala de tiempo difusiva (o Browniana) que es una de las escalas de tiempo de mayor importancia. En esta escala surgen también las interacciones hidrodinámicas, las cuales son perturbaciones concéntricas con origen en la partícula coloidal y que al propagarse afectan tanto a la partícula que la genera como a sus vecinas, con su escala de tiempo hidrodinámica τ_H , del mismo orden que la difusiva. El tener sistemas con determinada concentración posibilita la aparición de las interacciones hidrodinámicas y que estas cobren mayor relevancia. [2].

En la escala de tiempos largos, la relación de Einstein que relaciona el coeficiente de fricción y la difusión es:

$$\xi = \frac{k_B T}{mD} \quad (1.3)$$

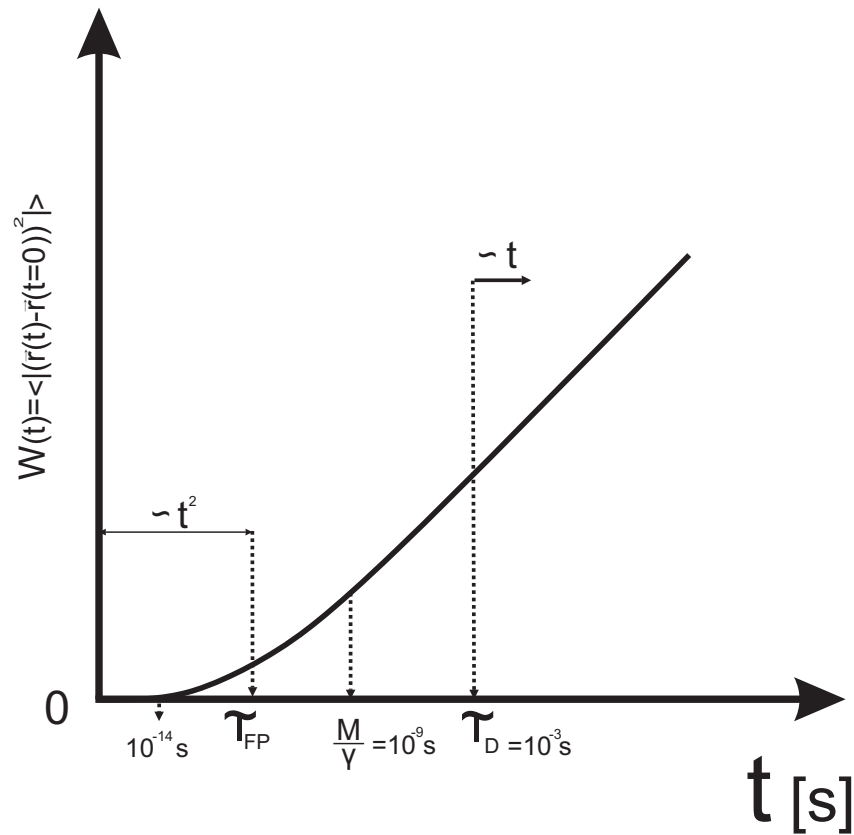


Figura 1.5: Escalas de tiempo y su relación con el desplazamiento cuadrático medio $W(t)$.

Capítulo 2

Potenciales de interacción

2.1. Desarrollo multipolar electrostático

El desarrollo mutipolar electrostático es una serie matemática que representa el potencial eléctrico de diversas configuraciones de cargas, es de gran interes dada su enorme utlidad en el estudio de las fuerzas intermoleculares así como los diversos modelos electrostáticos presentes en la naturaleza como: monopolos eléctricos, dipolos eléctricos, cuádrupolos eléctricos, etc.

Al tener un sistema de N cargas puntuales, $q_1, q_2, q_3, \dots, q_N$ que podemos localizar en un volumen V'podemos definir cada vector de posición de las cargas $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$. Interesa hallar el potencial eléctrico $\phi(\vec{r})$ en un punto P cuyo vector de posición sea $\vec{r}$, P se encontrará en dirección $\hat{r}$, por lo cual el potencial estará dado como:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 R_i} \quad (2.1)$$

donde $R_i = |\vec{r} - \vec{r}_i|$ es la separación entre la carga y el punto a analizar. Dicho sistema se puede simplificar al usar la ley de los cosenos, quedando una expresión del tipo:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 (r^2 + r_i^2 - 2rr_i \cos\theta_i)^{1/2}} \quad (2.2)$$

Al alejarse lo suficiente de V', de tal manera que $r > r_i$, la relación $(\frac{r_i}{r})$ será siempre menor que uno y eso permite hacer un desarrollo en serie de potencias.

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{r(1 - 2(\frac{r_i}{r})\cos\theta_i + (\frac{r_i}{r})^2)} = \frac{1}{r(1 + t)^{1/2}} \quad (2.3)$$

Por lo cual

$$\frac{1}{(1 + t)^{1/2}} \simeq 1 - \frac{1}{2}[-2(\frac{r_i}{r})\cos\theta_i + (\frac{r_i}{r})^2] + \frac{3}{8}[-2(\frac{r_i}{r})\cos\theta_i + (\frac{r_i}{r})^2]^2 \quad (2.4)$$

$$\simeq 1 + \left(\frac{r_i}{r}\right)\cos\theta_i + \frac{1}{2}\left(\frac{r_i}{r}\right)^2(3\cos^2\theta_i - 1)$$

Al dividir entre $\vec{r}$ de acuerdo a la ecuación 3.3 y sustituir en 3.1, obtenemos el desarrollo multipolar del potencial:

$$\begin{aligned}\phi(\vec{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0\vec{r}} \sum_{i=1}^N q_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0\vec{r}^2} \sum_{i=1}^N q_i\vec{r}_i\cos\theta_i + \\ &\quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0\vec{r}^3} \sum_{i=1}^N \frac{q_i\vec{r}_i^2}{2}(3\cos^2\theta_i - 1)\end{aligned}\quad (2.5)$$

En este desarrollo multipolar del potencial encontramos los términos monopolar, dipolar, cuadrupolar etc., cada uno de ellos depende en buena medida de la distancia $\vec{r}$ y está se vuelve más importante a medida que se aleja de la distribución de carga.

$$\phi(\vec{r}) = \phi_M(\vec{r}) + \phi_D(\vec{r}) + \phi_Q(\vec{r}) + \dots \quad (2.6)$$

2.2. Potencial externo para un dipolo

Al considerar una partícula coloidal con un momento dipolar puntual en su centro de masa y aplicarle un campo homogéneo externo, un campo constante en magnitud, este momento dipolar interactuará con el campo, provocando que su vector de orientación se modifique.

Sí consideramos un campo homogéneo externo con la siguiente forma $\vec{E} = \pm E_0 \hat{k}$, a θ el ángulo que forman entre el eje z positivo y la dirección del momento dipolar de la partícula coloidal (la cual también corresponde con el vector de orientación del coloide dipolar $\hat{u}$), podemos expresar el potencial de interacción del dipolo en presencia del campo externo de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\Phi_{ext}^D &= -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \\ &= \mp \mu E_0 \cos\theta\end{aligned}\quad (2.7)$$

donde μ , E son la magnitud del momento dipolar y la magnitud del campo homogéneo externo aplicado.

Debido a que el campo externo provee de energía potencial a la partícula coloidal podemos adimensionar esta energía potencial al multiplicar por el inverso de la energía térmica, β , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\beta\Phi_{ext}^D &= \mp \beta\mu E_0 \cos\theta \\ &= \mp E_{0D}^* \cos\theta\end{aligned}\quad (2.8)$$

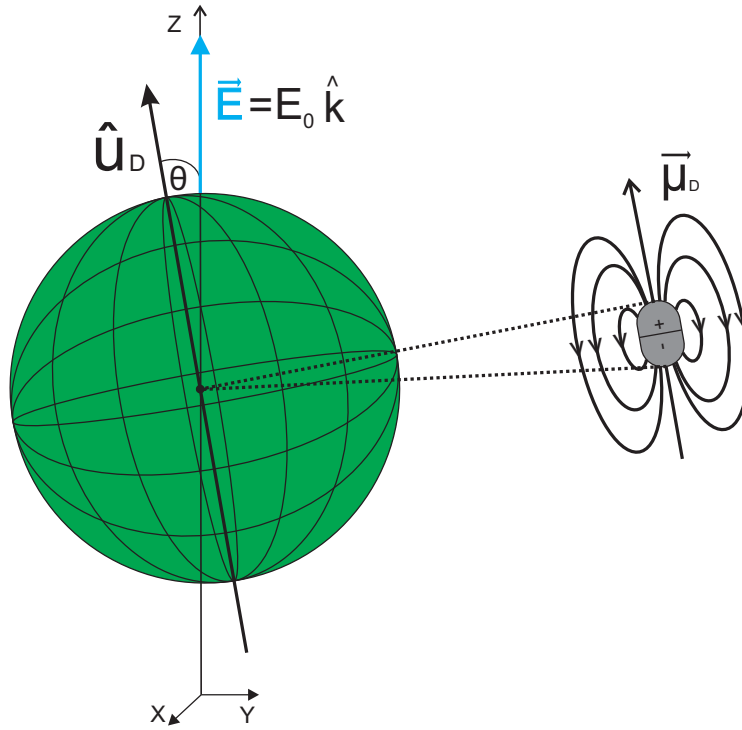


Figura 2.1: Partícula coloidal con incrustación dipolar puntual en presencia de un campo homogéneo externo aplicado en la dirección $+z$.

donde $\beta\mu E_0 = E_{0D}^*$ y $\beta = 1/k_B T$.

Al analizar las configuraciones más estables para nuestro dipolo coloidal en los casos $+E_0\hat{k}$.

- En $\theta = 0^\circ$ tenemos que la energía potencial es mínima lo cual provoca que la orientación sea estable.
- En $\theta = 90^\circ$ tenemos que la energía potencial es igual a cero lo cual provoca que la orientación sea inestable.
- En $\theta = 180^\circ$ tenemos energía potencial es máxima lo cual provoca que la orientación sea inestable, debido al proceso de repulsión entre la dirección del momento dipolar y la dirección del campo aplicado.

Para el caso $-E_0\hat{k}$, se observa una simetría respecto el ángulo θ y las nuevas orientaciones estables e inestables.

2.3. Potencial externo para un cuadrupolo

Ahora consideremos una partícula coloidal con un momento cuadrupolar puntual incrustado en su centro de masa y al aplicar un campo homogéneo externo, este

interacturá con el momento cuadrupolar de las partículas coloidales dando lugar a que su vector de orientación se modifique .

Sí consideramos un campo homogéneo externo de la forma $\vec{E} = \pm z E_0 \hat{k}$ ó su equivalente $\vec{E} = \pm E_0(x\hat{i} + y\hat{j})$ que también es perpendicular al eje z, a θ el ángulo polar que forman entre el eje z positivo y el eje de simetría del coloide cuadrupolar Θ , podemos expresar el potencial de interacción para el cuadrupolo en presencia del campo externo de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\Phi_{ext}^Q &= -\frac{1}{3} \Theta_{ij} \cdot z E_0 \hat{k} \\ &= \mp \frac{1}{3} \beta \Theta E_0 \cos^2 \theta\end{aligned}\quad (2.9)$$

donde Θ es la magnitud del momento cuadrupolar. Este potencial se puede adimensionar igualmente al multiplicar por el inverso de la energía térmica, β , de la siguiente manera:

$$\beta \Phi_{ext}^Q = \mp E_{0Q}^* \cos^2 \theta \quad (2.10)$$

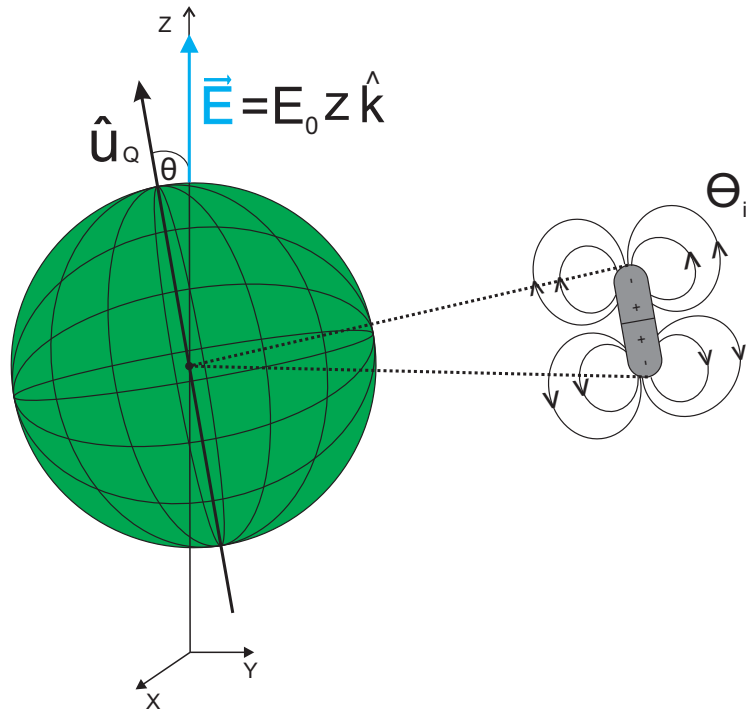


Figura 2.2: Partículas coloidales cuadrupolares.

Para el cuadrupolo, se elige la dirección del campo y su gradiente, dando lugar a dos casos:



- Caso I: En esta situación, las partículas se alinean perpendicularmente a la orientación del campo.
 $\vec{E} = -zE_0 \hat{k}$
- Caso II: En esta situación, las partículas se alinean de forma paralela a la orientación del campo a la orientación del campo.
 $\vec{E} = +zE_0 \hat{k}$

2.4. Potencial de interacción multipolar a pares

Una interacción característica de los sistemas coloidales multipolares es la repulsión que aparece a distancias cortas, creando un efecto de ordenamiento a corto alcance que es característico de los cristales coloidales por otro lado las fuerzas de atracción que actúan sobre el sistema reproducen un papel menor, en la determinación de la estructura de los sistemas coloidales.

Al considerar un sistema de partículas coloidales monodispersas con un multipolo puntual en su centro, podemos hallar la energía potencial intermolecular total, debido a las interacciones entre las partículas del sistema.

$$\Phi_{MP}(\vec{r}_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j) = \sum_{l_1, l_2, l} u_{MP}^{l_1 l_2 l}(r_{ij}) C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m) Y_{l_1 m_1}^i Y_{l_2 m_2}^j Y_{lm}^{*r_{ij}} \quad (2.11)$$

Con $u_{MP}^{l_1 l_2 l}$ es el coeficiente de expansión, $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$, $C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m)$ es el coeficiente de Clebsch Gordan y $Y_{l_1 m_1}^i$ es el armónico esférico asociado de la i -ésima partícula.

El potencial efectivo representa un potencial de interacción a pares, es decir, es el efecto sobre una partícula $\hat{u}_1$ el cual se origina por la presencia de las otras partículas.

2.4.1. Potencial de interacción dipolo-dipolo

Al considerar un par de partículas coloidales dipolares con momento dipolar $\vec{\mu}$ y orientaciones $\hat{u}_1$ y $\hat{u}_2$ separadas por un vector relativo $\vec{r}$ notaremos que a medida que las partículas se aproximan entre sí, aparecerá una fuerza de repulsión que solo aparece cuando las partículas están muy próximas entre sí dando origen a un ordenamiento a corto alcance.

Para el caso dipolo-dipolo, $l_1 = 1$, $l_2 = 1$ y $l = l_1 + l_2 = 2$

$$\Phi_{DD}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \sum_{m_1, m_2, m} u^{112}(r) c(1 1 2; m_1 m_2 m) Y_{1 m_1}^1 Y_{1 m_2}^2 Y_{2 m}^{*r} \quad (2.12)$$

Los armónicos esféricos $Y_{1 m_1}^1$, $Y_{1 m_2}^2$ y $Y_{2 m}^{*r}$ dependen de las orientaciones de los vectores unitarios así como del vector relativo

$$u^{112}(r) = -4\pi \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \frac{\mu^2}{r^3} \quad (2.13)$$

El potencial efectivo tipo Maier-Saupe para el dipolo, $\Phi_{DD}^{eff}(\theta)$, está dado por:

$$\Phi_{DD}^{eff}(\theta) = -\frac{4}{9} \pi \rho^* (\mu^{*2})^2 \left(1 + \frac{1}{5} P_2(\cos \theta) \langle P_2(\cos \theta) \rangle \right) \quad (2.14)$$

2.4.2. Potencial de interacción cuádrupolo-cuádrupolo

De una manera similar consideremos dos partículas coloidales con momento cuádrupolar Θ_{ij} y orientaciones $\hat{u}_1$ y $\hat{u}_2$ que también se encuentran separadas por un vector relativo $\vec{r}$.

Para el caso cuádrupolo-cuádrupolo, $l_1 = 2$, $l_2 = 2$ y $l = l_1 + l_2$

$$\Phi_{QQ}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \sum_{m_1, m_2, m} u^{224}(r) c(2\ 2\ 4; m_1\ m_2\ m) Y_{2m_1}^1 Y_{2m_2}^2 Y_{4m}^{*r} \quad (2.15)$$

$$u^{224}(r) = \frac{8\pi}{3} \sqrt{\frac{14\pi}{3}} \frac{\Theta^2}{r^5} \quad (2.16)$$

El potencial efectivo tipo Maier-Saupe para el cuádrupolo, $\Phi_{QQ}^{eff}(\theta)$, está dado por:

$$\Phi_{QQ}^{eff}(\theta) = -\frac{4}{3} \pi \rho^* (\Theta^{*2})^2 \left(1 + \frac{20}{49} P_2(\cos \theta) \langle P_2(\cos \theta) \rangle + \frac{1}{49} P_4(\cos \theta) \langle P_4(\cos \theta) \rangle \right) \quad (2.17)$$

Capítulo 3

Ecuación de Smoluchowski

La ecuación de Smoluchowski es una ecuación para la función de densidad probabilidad, $P(\vec{X}, t)$ de las coordenadas de un ensamble de N coloides, en donde $\vec{X}$ representa el estado del sistema en el espacio de configuraciones. En este formalismo la descripción estadística esta dada en términos de probabilidades de eventos. La cual es una generalización de la ecuación de difusión de Fick's que en ocasiones es llamada ecuación de difusión generalizada. En este trabajo se consideran partículas coloidales esféricas monodispersas con una incrustación multipolar puntual en su centro de masa.

3.1. Deducción de la Ecuación de Smoluchowski

En una escala microscópica, como lo es la escala coloidal, no podemos hablar de posiciones ni de velocidades de cada una de las partículas que conforman al sistema pero sí de una función de densidad de probabilidad (*probability density function, pdf en inglés*) de sus posiciones y orientaciones de las partículas coloidales, una probabilidad de poder hallarlas en un estado específico. La ecuación de Smoluchowski es una ecuación de movimiento para la *pdf*, con una variable estocástica que nos relaciona a las posiciones y orientaciones:

$$\vec{X} = (\vec{r}^{(N)}, \hat{u}^{(N)}) \quad (3.1)$$

Esta variable estocástica es considerada un vector de 6N-dimensional. Y la probabilidad de hallar una partícula en un microestado al tiempo t, lo denotamos como:

$$P(\vec{r}^{(N)}, \hat{u}^{(N)}, t) = P((\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), (\hat{u}_1, \dots, \hat{u}_N), t) \quad (3.2)$$

Las $\vec{r}_i$ y $\hat{u}_i$ corresponden a la posición y orientación de la i-ésima partícula coloidal, donde el vector de orientación $\hat{u}_i$ está en la superficie de una esfera unitaria en $\mathbb{R}^3$. Y el subespacio al que pertenece $\vec{X}$ lo denotamos por:

$$H = \mathbb{R}^3 \times \underbrace{\hat{S} \times \hat{S} \times \dots \times \hat{S}}_N \quad (3.3)$$



Donde $\hat{S}$ es la superficie de una esfera unitaria.

Un método que nos permite dar una descripción detallada de un sistema coloidal en términos de probabilidades de eventos consiste en utilizar las probabilidades y estas a su vez están cuantificadas por las llamadas funciones de densidad de probabilidad (*pdf*).

Cada microestado está definido por los valores instantáneos en las posiciones, orientaciones así como los momentos, angular y traslacional, que nos especifican cada microestados que a su vez está representado por un punto en el espacio fase y su evolución nos describe una curvan en dicho espacio.

La densidad de puntos es proporcional a la probabilidad de encontrar al sistema en un microestado en un tiempo dado. Entonces la función de densidad de probabilidad, $P(\vec{X}, t)$, de la variable $\vec{X}$, que puede ser, posición, orientación etc., se define como:

$$P(\vec{X}, t) d\vec{X} \quad (3.4)$$

$\vec{X}, \vec{X} + d\vec{X}$ denota un incremento infinitesimal de $\vec{X}$. Para ello, nuestra *pdf* debe ser normalizada, es decir:

$$\int d\vec{X} P(\vec{X}, t) = 1 \quad (3.5)$$

La *pdf* para N partículas está dada por:

$$P(\vec{X}, t) = P(\vec{r}^{(N)}, \hat{u}^{(N)}, t) \quad (3.6)$$

Como podemos observar, la *pdf* depende tanto de las posiciones como de las orientaciones de las partículas. Por lo cual la probabilidad de hallar una partícula con una posición $\vec{r}$ y una orientación $\hat{u}$ dada de que se encuentre en un elemento $d\vec{r}d\hat{u}$ alrededor del punto $(\vec{r}, \hat{u})$ del espacio de configuraciones al tiempo t , debe ser:

$$\int d\vec{r} \int d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) = 1 \quad (3.7)$$

con $d\hat{u} = \sin \theta d\theta d\varphi$, $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

Debido a las características del sistema coloidal, consideraremos un ensamble del tipo canónico el cual consiste en fijar en un sistema macroscópico el número de partículas, el volumen y la temperatura, NVT , con elementos coloidales del tipo esferico. Estos estados macroscópicos idénticos son distintos desde el punto de vista microscópico pues las partículas coloidales que los conforman poseen posiciones y velocidades distintas, lo que nos permite definir al microestado por N puntos dentro de un espacio $\mathbb{R}^3$ y N puntos en la superficie esférica unitaria $\mathbb{R}_2$.

Para la colectividad canónica tenemos una distribución de N puntos en $\mathbb{R}^3$ y $\mathbb{R}^2$. Al considerar, un volumen arbitrario $\mathcal{W} \in \mathbb{R}^3$ y una superficie arbitraquia $\mathcal{S} \in \mathbb{R}^2$. La



densidad de puntos con una posición y orientación dada es proporcional a la probabilidad de encontrar a la partícula en un microestado, contenido en estas dos regiones de espacio. De tal manera que, para hallar la ecuación de movimiento para la probabilidad se necesita conocer la razón de cambio en la cantidad de puntos dentro de $\mathbb{R}^3$ y $\mathbb{R}^2$.

Está relación de los *número de puntos* en función del tiempo, $N(t)$, se relaciona con la *pdf* de la siguiente manera:

$$N(t) = \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_S d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.8)$$

donde $d\hat{u} = \sin \theta d\theta d\varphi$ es un elemento de superficie en la esfera unitaria. La variación en el número de puntos en $\mathcal{W}$ y $\mathcal{S}$ a través del tiempo está dado por:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_S d\hat{u} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.9)$$

$$= \int_{\partial\mathcal{W}} d\vec{S} \int_S d\hat{u} j_{trans} + \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\partial\mathcal{S}} d\vec{l} j_{rot} \quad (3.10)$$

Donde el cambio en el número de puntos se relaciona con los flujos de puntos que entran y salen, j_{trans} y j_{rot} , por las fronteras $\partial\mathcal{W} \in \mathbb{R}^2$, $\partial\mathcal{S} \in \mathbb{R}$ (curva cerrada y de línea, respectivamente).

Estos dos flujos contribuyen localmente al cambio en el número de puntos. En $\mathcal{W}$ el cambio en el número de puntos es igual a la densidad local de $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$ por un factor que es la velocidad de traslación, $v_{\perp}$, del centro de masa hasta la superficie $\partial\mathcal{W}$.

$$j_{tras} = (\hat{n}_i \cdot \hat{v}_i) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.11)$$

Mientras que en $\mathcal{S}$ el cambio en el número de puntos es igual al vector perpendicular a $\partial\mathcal{S}$, el cual es: $\hat{l} \times \hat{u}$, por la densidad local de $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$.

$$j_{rot} = \hat{l} \cdot \left(\hat{u}_i \times \frac{d\hat{u}_i}{dt} \right) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.12)$$

Al incluir estos dos flujos en la ecuación 3.10, j_{tras} y j_{rot} con la variación del número de puntos y tiempo, obtenemos:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \left[- \int_{\mathcal{S}} d\vec{S} \int_S d\hat{u} \hat{n}_i \cdot \hat{v}_i - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\partial\mathcal{S}} d\vec{l} \hat{l} \cdot \left(\hat{u}_i \times \frac{d\hat{u}_i}{dt} \right) \right] P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.13)$$

el signo menos aparece debido a la dirección de $\hat{u}$, la cual apunta hacia el exterior de $\mathcal{W}$ y $\mathcal{S}$. Al hacer una observación, cuando $\vec{v} \sim \hat{n}$, tenemos que el producto de

$\hat{n} \cdot \vec{v} > 0$ y de igual manera $\frac{\hat{n} \cdot d\hat{u}}{dt} > 0$, lo cual implica que el número de puntos en $\mathcal{W}$ y $\mathcal{S}$, decrece con el tiempo.

Al utilizar a $d\vec{S}$ como $\hat{n} dS$, simplificamos la ecuación:

$$\int_{\mathcal{W}} d\vec{X} \int_{\hat{S}_1} d\hat{S}_1 \cdots \int_{\hat{S}_N} d\hat{S}_N \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{X}, t) = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{X} \int_{\hat{S}_1} d\hat{S}_1 \int_{\hat{S}_2} d\hat{S}_2 \cdots \int_{\hat{S}_N} d\hat{S}_N \quad (3.14)$$

$$\times \left[\nabla_{\vec{r}} \cdot \left(\frac{d\vec{X}_r}{dt} P(\vec{X}, t) \right) + \sum_{i=1}^N \hat{u}_i \cdot \nabla_{\hat{u}_i} \times (\vec{\Omega}_i, P(\vec{X}, t)) \right]$$

Utilizando los teoremas integrales de Gauss y Stokes en la ecuación 3.14, la variación en el tiempo de número de puntos toma la forma:

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{S}} d\hat{u} \left\{ \nabla_{\vec{r}_i} \cdot [\hat{v}_i P(\vec{r}, \hat{u}, t)] + \hat{R}_i \cdot [\vec{\Omega}_i P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \right\} \quad (3.15)$$

Definimos a $\hat{R}_i \equiv \hat{u}_i \times \nabla_{\hat{u}_i}$ el cual es el operador de rotación. Al igualar las ecuaciones 3.9 y 3.15, obtenemos una expresión final con la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) = - \nabla_{\vec{r}_i} \cdot [\hat{v}_i P(\vec{r}, \hat{u}, t)] - \hat{R}_i \cdot [\vec{\Omega}_i P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \quad (3.16)$$

donde $\vec{v}$ es la velocidad traslacional y $\vec{\Omega}$ es la velocidad rotacional, de la ecuación de continuidad de movimiento traslacional y rotacional.

Al pensar en N partículas coloidales, la ecuación 3.16 se transforma en:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{X}, t) = - \sum_{i=1}^N \left[\nabla_{\vec{r}_i} \cdot \left(\frac{d\vec{r}_i}{dt} P(\vec{X}, t) \right) + \hat{R}_i \cdot (\vec{\Omega}_i, P(\vec{X}, t)) \right] \quad (3.17)$$

Al trabajar en la escala de tiempo difusiva, las coordenadas de los momentos traslacional y angular de las partículas coloidales están en equilibrio. Por lo que las fuerzas y torcas totales sobre cada partícula coloidal son cero.

En total hay tres, fuerzas y torcas que actúan sobre cada partícula: las brownianas $\vec{F}_j^B$, $\vec{\tau}_j^B$; las hidrodinámicas $\vec{F}_j^H$, $\vec{\tau}_j^H$ y las de interacción directa $\vec{F}_j^I$, $\vec{\tau}_j^I$. Las cuales deben de satisfacer la siguiente igualdad:

$$\begin{aligned} m \frac{d\vec{v}_j}{dt} &= 0 = \vec{F}_j^H + \vec{F}_j^I + \vec{F}_j^{Br} \\ m \frac{d\vec{\Omega}_j}{dt} &= 0 = \vec{\tau}_j^H + \vec{\tau}_j^I + \vec{\tau}_j^{Br} \end{aligned} \quad (3.18)$$

En este esquema despreciamos la interacción hidrodinámica entre partículas coloidales y consideramos las fuerzas y torcas hidrodinámicas asociadas a la fricción del



solvente con la partícula browniana.

$$\begin{aligned}\vec{F}_j^H &= -\gamma_t \frac{d\vec{r}_j}{dt} = -\gamma_t \vec{v}_j \\ \vec{\tau}_j^H &= -\gamma_r \vec{\Omega}_j\end{aligned}\quad (3.19)$$

con γ_t el coeficiente de fricción traslacional y γ_r el coeficiente de fricción rotacional.

Las fuerzas y torcas de interacción directa se pueden expresar en términos de la energía potencial Φ de las partículas brownianas. Entonces,

$$\begin{aligned}\vec{F}_j^I &= -\nabla_{\vec{r}_j} \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) \\ \vec{\tau}_j^I &= -\hat{R}_j \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N)\end{aligned}\quad (3.20)$$

sustituimos estas ecuaciones en la ecuación de balance de fuerzas, obteniendo así las velocidades traslacional y rotacional pues estos se expresan en términos de la energía potencial Φ_{total} de las partículas coloidales.

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{r}_i}{dt} &= \vec{v}_i = \beta D_t \left(-\nabla_{\vec{r}_i} \Phi_{total} + \vec{F}_i^{Br} \right) \\ \vec{\Omega}_i &= \beta D_r \left(-\hat{R}_i \Phi_{total} + \vec{\tau}_i^{Br} \right)\end{aligned}\quad (3.21)$$

Donde $D_{t,r} = \frac{\beta}{\gamma_{t,r}}$ con $\beta = 1/k_B T$. Son los coeficientes de difusión traslacional y rotacional.

Para tiempos largos, escala difusiva τ_D , la función de densidad de probabilidad, $P(\vec{X}, t)$ es proporcional a la exponencial de Boltzmann, $\sim \exp\{-\beta\Phi\}$.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(\vec{X}, t) \sim e^{-\{\beta\Phi\}} \quad (3.22)$$

Y al no depender del tiempo, la derivada temporal en la ecuación de continuidad es cero y la igualdad se cumple al relacionar la *pdf* con las fuerzas y torcas brownianas mediante:

$$\begin{aligned}\vec{F}_j^{Br} &= -k_B T \nabla_{\vec{r}_j} \ln(P) \\ \vec{\tau}_j^{Br} &= -k_B T \hat{R}_j \ln(P)\end{aligned}\quad (3.23)$$

Al sustituir las ecuaciones de las velocidades y éstas a la vez en la ecuación de continuidad, obtendremos finalmente, la ecuación de Smoluchowski para N esferas interactuantes.

$$\frac{\partial P(\vec{X}, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{L}}_S P(\vec{X}, t) \quad (3.24)$$

Donde $\hat{\mathcal{L}}_S$ es el operador de Smoluchowski:



$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{L}}_S(\vec{r}^{(N)}, \hat{u}^{(N)}) &= \sum_{i=1}^N \left\{ D_t \nabla_{\vec{r}_i} \cdot [\beta \nabla_{\vec{r}_i} \Phi(\vec{r}^{(N)}, \hat{u}^{(N)}) + \nabla_{\vec{r}_i}] \right\} \\ &+ \sum_{i=1}^N \left\{ D_r \hat{R}_i \cdot [\beta (\hat{R}_i \Phi(\vec{r}^{(N)}, \hat{u}^{(N)})) + \hat{R}_i] \right\} \end{aligned} \quad (3.25)$$

La *pdf* orientacional de un cuerpo $P(\hat{u})$ para sistemas coloidales esféricos interactuantes dependientes del tiempo, se obtiene de integrar la ecuación de Smoluchowski sobre todas las coordenadas de posición $\vec{r}^{(N)}$ y sobre las $(N - 1)$ orientaciones $(\hat{u}_2, \dots, \hat{u}_N)$.

Definimos

$$P(\hat{u}_1, t) = \int d\vec{r}^N \oint d\hat{u}^{N-1} P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \quad (3.26)$$

Y aplicando los teoremas de Stokes y de Gauss, encontramos que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\hat{u}_1, t)}{\partial t} &= D_r \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1, t) + D_r \beta \hat{R}_1 \cdot \int_{R^{3N}} d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N \oint d\hat{u}_2 \\ &\cdots \oint d\hat{u}_N [\hat{R}_1 \Phi_{total}(\vec{r}^N, \hat{u}^N)] P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Considerando que el potencial de interacción entre las partículas coloidales multipolares $\Phi_{Int}(\vec{X})$ es aditivo a pares, lo podemos expresar como:

$$\Phi_{Int}(\vec{X}) = \sum_{1 \leq i < j}^N \phi_I(\vec{r}_i - \vec{r}_j, \hat{u}_i, \hat{u}_j) \quad (3.28)$$

La energía potencial que adquirirán las N partículas coloidales al estar en presencia de un campo externo está dada por:

$$\Phi_{ext}(\hat{u}_l) = \sum_{l=1}^N \phi_e(\hat{u}_l) \quad (3.29)$$

Donde el potencial total, es la suma del potencial de interacción a pares y el potencial externo debido al campo aplicado:

$$\Phi_{total}(\vec{r}^N, \hat{u}^N) = \Phi_{Int}(\vec{X}) + \Phi_{ext}(\hat{u}_l) \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\hat{u}_1, t)}{\partial t} &= D_r \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1, t) + (N - 1) D_r \beta \hat{R}_1 \cdot \int_{R^3} d\vec{r}_1 \int_{R^3} d\vec{r}_2 \oint_{\hat{S}} d\hat{u}_2 \\ &\times \left[\hat{R}_1 (\Phi_{Int}(\vec{r}_{12}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) + \Phi_{ext}(\hat{u}_l)) \right] P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \end{aligned} \quad (3.31)$$



Para un sistema homogéneo, isotrópico y en equilibrio térmico y para partículas esféricas idénticas, la ecuación de movimiento de la *pdf* se reescribe como:

$$\begin{aligned} 0 &= D_r \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1, t) \\ &+ (N-1) D_r \beta \hat{R}_1 \cdot \int_{R^3} d\vec{r}_1 \int_{R^3} d\vec{r}_2 \oint_{\hat{S}} d\hat{u}_2 \left[\hat{R} \Phi_{Int}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \right] P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \\ &+ D_r \beta \hat{R}_1 \cdot \left[(\hat{R}_1 \Phi_{ext}(\hat{u}_1)) P(\hat{u}_1) \right] \end{aligned} \quad (3.32)$$

Al tener al sistema en un estado de equilibrio, la función de densidad de probabilidad no dependerá del tiempo permitiendo reescribir la pdf de dos cuerpos en forma reducida:

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \frac{1}{V^2} g(|\vec{r}_{12}|, \hat{u}_1, \hat{u}_2) P(\hat{u}_1) P(\hat{u}_2) \quad (3.33)$$

donde g es la función de correlación a pares (vea Apéndice A), V es el volumen del sistema. Dejando a la ecuación de Smoluchowski como:

$$\begin{aligned} 0 &= \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1) + \beta \hat{R}_1 \cdot \left[\hat{R}_1 \phi_{ext}(\hat{u}_1) \right] P(\hat{u}_1) \\ &- \rho \beta \hat{R}_1 P(\hat{u}_1) \oint d\hat{u}_2 \tau(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P(\hat{u}_2) \end{aligned} \quad (3.34)$$

donde $\rho = N/V$ corresponde a la densidad de número y la torca $\vec{\tau}$ a:

$$\tau(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = - \int_w d\vec{r} \left[\hat{R} \Phi_I(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \right] g(|\vec{r}|, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \quad (3.35)$$

con $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, el vector de separación entre las partículas.

Sí reemplazamos $P(\hat{u}_1)$ por $P^0(\hat{u}_1)$ y $P(\hat{u}_2)$ por $P^0(\hat{u}_2)$, obtendremos la ecuación de Smoluchowski en el equilibrio:

$$0 = \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1) + \beta \hat{R}_1 \cdot \left[\hat{R}_1 \phi_{ext}(\hat{u}_1) \right] P(\hat{u}_1) - \rho \beta \hat{R}_1 \cdot P^0(\hat{u}_1) \oint d\hat{u}_2 \tau(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P^0(\hat{u}_2) \quad (3.36)$$

Al ser $P^0(\hat{u}_n)$ la solución de la ecuación de Smoluchowski bajo la consideración de $\rho = 0$; esta aproximación nos permitirá resolver sistemas diluidos pues ρ es muy pequeña.

3.1.1. Ecuación de Smoluchowski para una partícula

Para el caso de una partícula en presencia de un campo homogéneo externo utilizamos la ecuación de Smoluchowski dada por la ecuación (3.36) y al tomar a $\rho = 0$, obtenemos la ecuación de Smoluchowski para una partícula coloidal,

$$0 = [\hat{R}^2 + \beta \hat{R} \cdot \{ \hat{R} \phi_{ext}(\hat{u}) \}] P(\hat{u}) \quad (3.37)$$

La solución a esta ecuación proporciona la probabilidad orientacional de una sola partícula en un campo homogéneo externo en equilibrio térmico,

$$P^{eq}(\hat{u}) = \exp\{\beta\phi_{ext}(\hat{u})\} \quad (3.38)$$

Esta ecuación debe ser normalizada por la variación en sus valores y al ser normalizada el dominio de valores está comprendido entre $[0,1]$ (**)

$$c \oint d\hat{u} P^{eq}(\hat{u}) \equiv 1 \quad (3.39)$$

$$P^{eq}(\hat{u}) = c \exp\{-\beta\phi_{ext}(\hat{u})\} \quad (3.40)$$

Donde c es una constante de normalización. Con lo cual la función de distribución de probabilidad para una partícula en equilibrio y en presencia de un campo homogéneo externo es:

$$P^0(\hat{u}) = c \exp\{-\beta\phi_{ext}(\hat{u})\} \quad (3.41)$$

Esta *pdf* solo depende del potencial externo sobre el coloide.

3.1.2. Ecuación de Smoluchowski para sistemas coloidales diluidos

Un método de resolución de la ecuación de Smoluchowski (ecuación 3.36) para sistemas muy diluidos en el equilibrio es proponiendo una solución en serie de la siguiente forma:

$$P(\hat{u}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm} Y_{lm} \quad (3.42)$$
$$\alpha_{lm} = \oint d\hat{u} P^{eq}(\hat{u}) Y_{lm}^*$$

donde l está relacionado con el movimiento en el ángulo polar θ , mientras que m con el movimiento en el ángulo azimutal ϕ y Y_{lm} es el armónico esférico asociado a la partícula.

Al observar el potencial externo, observamos que este solo depende de θ , por lo cual el movimiento azimutal no está presente $\phi = 0$ y por ende $m = 0$, con lo cual la solución a la ecuación de Smoluchowski se reduce a:

$$P(\hat{u}) = \sum_l \alpha_{l0} Y_{l0} \quad (3.43)$$

donde $\alpha_l \equiv \langle p_l \rangle$ son los parámetros de orden definidos que corresponden con el promedio de los polinomios de Legendre:

$$\alpha_{l0} = \oint d\hat{u} P(\hat{u}) Y_{l0}$$

Capítulo 4

Función de densidad de probabilidad orientacional (*pdf*)

Las *pdfs* orientacionales que se han calculado y presentan en este capítulo corresponden a el caso de una partícula coloidal dipolar y cuadrupolar, para los problemas de una partícula y sistemas diluidos (bajo aproximación de Boltzmann), ambas son soluciones a la ecuación de Smolochowski en el equilibrio.

4.1. *pdf* orientacional para coloides dipolares

Al tener una partícula coloidal dipolar en presencia de un campo externo homogéneo del tipo: $\vec{E} = \pm E_o \hat{k}$, notamos que podemos elegir dos direcciones en las cuales aplicar el campo externo, en el equilibrio nuestra *pdf* orientacional solo depende del campo eléctrico aplicado Ec. 3.41 y considerando $\Phi_D = E_o^* \cos \theta$ de la siguiente forma:

$$P^{eq}(\hat{u}) = \frac{E_o^*}{4\pi \sinh(E_o^*)} \exp \{ \pm E_{oD}^* \cos \theta \} \quad (4.1)$$

donde $E_{oD}^* = \beta \mu E_o$ y θ es el ángulo entre el eje z y la dirección del momento dipolar. Mientras que para el caso de sistemas diluidos se calcula un nuevo potencial efectivo de interacción dipolo-dipolo y la *pdf* para sistemas diluidos, por lo cual la *pdf* orientacional en el equilibrio tiene la siguiente forma:

$$P^{eq}(\hat{u}) = e^{\left\{ \pm E_o^* \cos \theta + \frac{4}{9} \pi \rho^* (\mu^{*2})^2 (1 + \frac{1}{5} P_2(\cos \theta) < P_2(\cos \theta) >) \right\}} \quad (4.2)$$

4.2. *pdf* orientacional para coloidales cuadrupolares

Ahora, al introducir partículas coloidales cuadrupolares, que presentan nuevas propiedades por su disposición de cargas, estas responderán al aplicar un campo eléctrico con la siguiente forma: $\vec{E} = \pm E_o z \hat{k}$.



Para el caso de una partícula coloidal cuadrupolar y al considerar el potencial externo para el cuadrupolo, $\Phi_Q = E_o d^2 q \cos^2(\theta)$, la pdf orientacional de una partícula cuadrupolar esta dado por:

$$P^{eq}(\hat{u}) = \frac{\sqrt{E_0^*}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2} \text{Erfi}[\sqrt{E_0^*}/\sqrt{2}]} e^{\{\pm E_0^* \cos^2(\theta)\}} \quad (4.3)$$

nuevamente adimensionaremos al campo externo, como sigue, $E_0^* = \beta\Theta E_0$. Ahora consideraremos un sistema diluido de partículas coloidales cuadrupolares y consideraremos el potencial de interacción a pares y a la pdf del sistema cuadrupolar, todo esto permite obtener nuestra *pdf* orientacional, con la siguiente forma:

$$P^{eq}(\hat{u}) = C e^{\left\{ \frac{\pm E_0^* \cos^2(\theta)}{2} + \frac{4}{3}\pi(\Theta^{*2})^2 \rho^* \left(1 + \frac{20}{49} P_2(\cos\theta) \langle P_2(\cos\theta) \rangle + \frac{1}{49} P_2(\cos\theta) \langle P_2(\cos\theta) \rangle \right) \right\}} \quad (4.4)$$

Aquí, observamos que los parámetros de orden 2 y 4, juegan un papel relevante en la función de densidad de probabilidad orientacional.

Capítulo 5

Propiedades orientacionales

Una forma de estudiar y analizar las transiciones de fase en los cristales coloidales es mediante el uso de los parámetros de orden, que también son llamados en la literatura como parámetros nemáticos y son hallados en procesos donde la transición es un proceso continuo. El método que analizaremos para analizar las transiciones de fase isotropo-nemático consiste en en análisis del factor de autoestructura y el coeficiente de autodifusión orientacional, los cuales son hallados en términos de los parámetros de orden

5.1. Difusión orientacional

Un movimiento característico de las suspensiones coloidales monodispersas es la llamada difusión, la cual se produce por un flujo de partículas de una región con una alta concentración de partículas a una región de con una menor concentración de partículas, este proceso es muy importante para el transporte de partículas coloidales a través de membranas celulares. Pero una vez que se aplica un campo externo la dinámica cambia, si las partículas tienen una incrustación multipolar en su centro de masa, estas interaccionarán con el campo externo aplicado, de tal manera que su vector de orientación se alineará en la dirección de dicho campo y durante este proceso la orientación de la partícula coloidal irá cambiando con el tiempo, se encuentra que la orientación se difundirá y describirá una trayectoria típica de un movimiento Browniano.

5.2. Función de densidad de autocorrelación

Una forma de estudiar la estructura de un sistema coloidal, es mediante el uso del factor de estructura estático el cual nos describe la dispersión de un haz incidente ocasionado por la presencia de las partículas coloidales, dicho patrón permite interpretar patrones de interferencia que se obtienen en experimentos de difracción de rayos x, electrones, entre otros más. Cuando la evolución del sistema depende del

tiempo se utiliza el factor de estructura dinámico.

La ecuación generalizada de Smoluchowski que describe la dinámica del sistema en el regimen difusivo, τ_D , se encuentra relajada, y al utilizar el ensamble canónico, donde Φ_T es la energía total para una configuración de las N partículas $\mathbf{X} = (\vec{r}, \hat{u})$.

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{X}, t) = O_s P(\vec{X}, t) \quad (5.1)$$

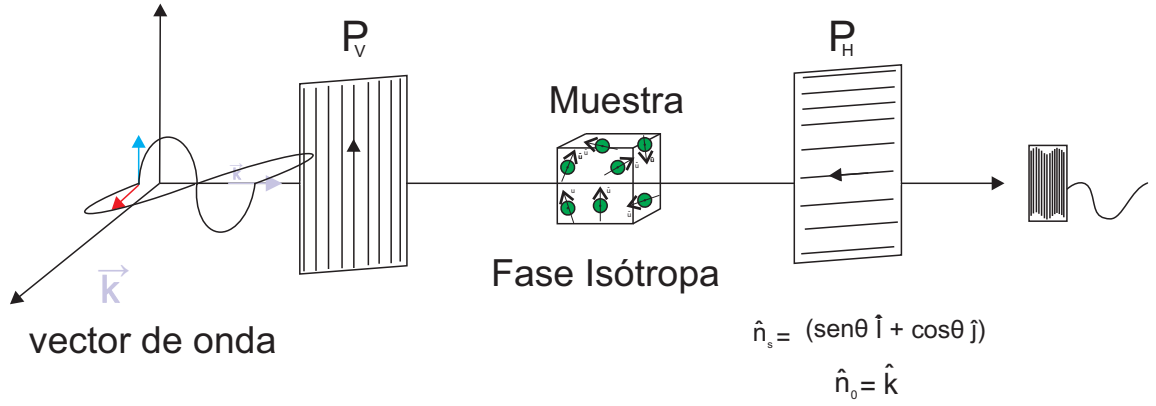


Figura 5.1: Configuración VH para dispersión de luz.

O_s es el operador de Smoluchowski, dado por:

$$O_s = \sum_i [\hat{R}_i - \beta \hat{R}_i \Phi_T(\vec{r}^N, \hat{u}^N)] \cdot D_{ii}^R \cdot \hat{R}_i \quad (5.2)$$

Aquí β es la energía térmica, $\hat{R}_i$ es el operador rotacional y $D_{ii}^R(\vec{r}^N)$. El factor de estructura anisotrópico-anisotrópico se expresa por:

$$F(\vec{k}, t) = \sum_{i,j} \langle (\hat{n}_s \cdot \underline{Q}^i(t) \cdot \hat{n}_0) (\hat{n}_s \cdot \underline{Q}^{j*}(0) \cdot \hat{n}_0) \rangle \quad (5.3)$$

Donde el vector $\hat{n}_0$ es:

$$\hat{n}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Y el vector de dispersión $\hat{n}_s$ es:

$$\hat{n}_s = \begin{pmatrix} \text{sen}\theta & \cos\theta & 0 \end{pmatrix}$$

$$\underline{Q}^i(t) = e^{tO_s(\vec{r}^N, \hat{u}^N)} \cdot \underline{Q}^i(0) \quad (5.4)$$

$$\underline{Q}^i(0) = \frac{1}{2\sqrt{N}} [3\hat{u}_l^i(t)\hat{u}_l^j(t) - \underline{\Pi}] \quad (5.5)$$



Con la matriz unitaria dada por:

$$\underline{\Pi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Sí en la ecuación 2.3, los subíndices en la sumatoria son iguales, $i=j$, y al introduciendo el tensor de densidad de orientación con el operador de Smoluchowski, obtenemos una ecuación que nos permitirá hallar el coeficiente de autodifusión orientacional:

$$F^{self}(t) = \sum_i \langle (\hat{n}_s \cdot e^{tO_s(\vec{r}^N, \vec{u}^N)} \cdot \underline{Q}^i(0) \cdot \hat{n}_0)(\hat{n}_s \cdot \underline{Q}^{i*}(0) \cdot \hat{n}_0) \rangle \quad (5.6)$$

El factor de estructura dinámico auto surge como una medida de la correlación del tensor de densidad orientacional en $t = t_0$ y t . Al hacer un desarrollo en serie para la función exponencial, el factor de estructura toma la forma:

$$F^{self}(t) = \sum_i \langle (\hat{n}_s \cdot \{1 + O_s \cdot (t)\} \cdot \underline{Q}^i(0) \cdot \hat{n}_0)(\hat{n}_s \cdot \underline{Q}^{i*}(0) \cdot \hat{n}_0) \rangle \quad (5.7)$$

$$\begin{aligned} F^{self}(t) &= \sum_i \langle (\hat{n}_s \cdot \underline{Q}^i(0) \cdot \hat{n}_0)(\hat{n}_s \cdot \underline{Q}^{i*}(0) \cdot \hat{n}_0) \rangle \\ &+ \sum_i \langle (\hat{n}_s \cdot O_s \cdot \underline{Q}^i(0) \cdot \hat{n}_0)(\hat{n}_s \cdot \underline{Q}^{i*}(0) \cdot \hat{n}_0) \rangle t \\ &+ \theta(t^2) + \dots \end{aligned} \quad (5.8)$$

La ecuación. 2.8, nos regresa al factor de estructura estático cuando $t=0$. En el desarrollo en serie los términos no lineales en t son despreciados dado su nula contribución al factor de estructura.

Esta notación compacta, es necesaria pasarla al espacio de los armónicos esféricos donde por la simetría del problema resulta más sencillo manipularla:

$$\begin{aligned} F^{self}(t) &= \frac{2\pi}{15N} \{ \langle Y_{21}^{*l} Y_{21}^l \rangle + \langle Y_{21}^{*l} Y_{21}^l \rangle + \langle Y_{21}^{*l} Y_{21}^l \rangle + \langle Y_{21}^{*l} Y_{21}^l \rangle \} \\ &+ \frac{2\pi}{15N} \{ \langle Y_{21}^{*l} Q_s Y_{21}^l \rangle + \langle Y_{21}^{*l} Q_s Y_{21}^l \rangle + \langle Y_{21}^{*l} Q_s Y_{21}^l \rangle + \langle Y_{21}^{*l} Q_s Y_{21}^l \rangle t \} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Al usar el operador de Smoluchowski, la expresión toma la forma:

$$\begin{aligned} F^{self}(t) &= F^{self}(0) - \frac{2\pi}{15N} t \sum_l \{ \langle (\hat{R}_l Y_{21}^{*l}) \cdot D_{ll}^{rr} \cdot (\hat{R}_l Y_{21}^l) \rangle + \langle (\hat{R}_l Y_{21}^{*l}) \cdot D_{ll}^{rr} \cdot (\hat{R}_l Y_{21}^l) \rangle \\ &+ \langle (\hat{R}_l Y_{21}^{*l}) \cdot D_{ll}^{rr} \cdot (\hat{R}_l Y_{21}^l) \rangle + \langle (\hat{R}_l Y_{21}^{*l}) \cdot D_{ll}^{rr} \cdot (\hat{R}_l Y_{21}^l) \rangle \} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Hallamos la autodifusión orientacional en términos de los promedios de los parámetros de orden:



$$\frac{D_{short}^{self}(E_{MP})}{6D_{Rot}^0} = 1 + \frac{5}{14}\langle P_2 \rangle + \frac{8}{7}\langle P_4 \rangle \quad (5.11)$$

5.3. Parámetros de Orden

Un parámetro de orden Q , describe una transición de fase ya que simplemente es una cantidad que cumple los siguientes requisitos:

- $Q = 0$, en la fase desordenada, y
- $Q \neq 0$, en la fase ordenada.

En muchos casos la elección del parámetro de orden se realiza de una manera bastante natural, pero no por ello sencilla. Para ayudar a simplificar se introducen a los parámetros de orden como los coeficientes de expansión de equilibrio de la *pdf* de un cuerpo .

$$P^{eq}(\hat{u}) = \langle P_l \rangle = \sum_l \alpha_l P^l(\cos\theta) \quad (5.12)$$

donde θ es el ángulo entre el vector unitario de orientación $\hat{u}$ y $\hat{k}$ el cual es el eje de simetría dado por el campo externo, $P^{eq}(\hat{u})$ que es la función de distribución de probabilidad en el equilibrio para un cuerpo y $\langle P_l \rangle$ es el promedio de ensamble del l -ésimo polinomio de Legendre.

Capítulo 6

Simulación en Dinámica Browniana

6.1. Introducción

En la actualidad, el poder realizar una caracterización y simulación de problemas tanto en física, matemáticas, química, biología como en otras áreas se ha vuelto indispensable y es actualmente una herramienta extremadamente poderosa debido a los resultados que se pueden obtener, con lo cual es posible comparar y validar comportamientos con teorías de una forma extremadamente sencilla más aún cuando los experimentos son muy costosos.

Por lo cual es posible simular suspensiones coloidales conformadas por miles de millones de partículas con tan solo algunos cientos de partículas, que brindan resultados consistentes con experimentos de dispersión de luz. Y todo esto debido a la cantidad de información que se obtiene en una simulación, la cual rivaliza con la que se puede obtener en laboratorios y aún más, pues permite obtener información tanto las posiciones, velocidades como orientaciones de cada partícula a cada instante.

Actualmente existen diversos métodos de simulación, cada uno de ellos con sus ventajas que permiten una descripción detallada de sistemas de muchas partículas:

- Método de Montecarlo: Este método consiste en generar todas las posibles configuraciones del ensamble con una energía determinada. Para después moverlas en un espacio Δx pequeño y posteriormente verificar si las nuevas posiciones de las partículas son consistentes con la energía del sistema, de no serlo la configuración es descartada y se repite el procedimiento hasta que la configuración sea aceptable.
- Dinámica Molecular: Es un método de simulación computacional que tiene por objetivo resolver numéricamente las ecuaciones de Newton para un sistema de N -partículas interactuantes y así derivar propiedades dinámicas, estructurales y termodinámicas del sistema.
- Dinámica Browniana: Es una ramificación de la Dinámica Molecular en donde



se resuelve la ecuación de Langevin para todas las partículas coloidales que conforman la suspensión coloidal.

La Dinámica Browniana (al igual que la Dinámica Molecular) permite poder acceder a todas escalas de tiempo en las cuales se desarrolla el sistema lo cual puede ser visto hasta cierto punto como un microscopio pues permite observar a cada una de las partículas componentes en su escala espacial y temporal con lo cual se pueden hallar propiedades específicas de las escalas de tiempo de movimiento.

6.1.1. Elementos simulación

El método de Dinámica Browniana (DB) permite reproducir procesos en la escala coloidal mediante el uso de un algoritmo, el cual engloba las interacciones con el medio, interacciones entre partículas y hasta agentes externos, por lo cual desarrollar un algoritmo adecuado es vital para una descripción correcta de los sistemas físicos [10].

Es importante detallar cada paso dentro del desarrollo del algoritmo de simulación, este proceso se puede desglosar en cinco elementos: condiciones iniciales, condiciones de frontera, cálculo de las fuerzas sobre las partículas, solución numérica de las ecuaciones de movimiento para finalmente hacer el cálculo de propiedades dinámicas del sistema coloidal [9].

Condiciones iniciales

Para poder realizar la simulación, es necesario que el sistema parta de una configuración inicial la cual hace referencia al conjunto de posiciones, velocidades y orientaciones que tienen las partículas coloidales al tiempo $t = 0$, es decir, que estas cantidades describen al sistema inicialen e irán evolucionando con el paso del tiempo. Como se observa, la única condición que debe cumplir al momento de generar las condiciones iniciales es no permitir el traslape de partículas por lo cual las posibles configuraciones iniciales son infinitas.

La elección de la configuración inicial si bien no juega un papel determinante puede ser de gran utilidad si el sistema que se analiza se encuentra en una alguna fase especial (fase isotrópa o nemática) de lo contrario es necesario esperar que el sistema realice un cambio de fase. En nuestro sistema coloidal analizado, la suspensión coloidal se encuentra muy diluida y a una temperatura específica, por lo cual la distribución de partículas coloidales será aleatoria al igual que su configuración inicial, lo cual es consistente con el marco teórico.

La configuración inicial para la DB se introduce como un archivo externo por un código independiente. Esto se realiza de esta manera debido a que configuración simplemente es un punto de partida en simulación y no necesariamente implica una



configuración de equilibrio en el sistema. El parámetro importante en esta configuración es la cantidad de partículas que se desea simular, esto permite conocer las dimensiones del volumen en el cual van a estar confinadas.

Condiciones de Frontera

Usualmente una suspensión coloidal posee $\sim 10^{23}$ partículas, esto supone una gran inversión de tiempo computacional en resolver cada una de las ecuaciones de movimiento. Para sistemas que se encuentran en *equilibrio termodinámico* no es necesario resolver cada una de las ecuaciones de movimiento de las partículas, si no que basta con solo tomar una muestra significativa. Al considerar un arreglo de N partículas que se encuentran dentro de un cubo de dimensiones $V(V_x, V_y, V_z)$, las fuerzas que se desarrollan en la periferia de las paredes de la celda son distintas a las que ocurren en el bulto, en otras palabras las partículas que son de nuestro interés se encuentran cercanas al centro de la caja.

Mientras se implementa la simulación, las partículas coloidales esféricas describen dos movimientos característicos, uno es el desplazamiento traslacional que se calcula para el centro de masa de las partículas y el otro es el movimiento orientacional del momento dipolar eléctrico de la partícula coloidal.

Termalización

El proceso de equilibración es necesario para obtener una temperatura específica en el sistema T . El cambio en la energía cinética y potencial conlleva a variaciones pequeñas en la temperatura del sistema, por lo que un procedimiento de equilibración es necesario antes de iniciar el algoritmo de la dinámica Browniana. Las temperaturas calculadas con las velocidades angulares y traslacionales son denotadas por: $T_{cal}^{(r)}$ y $T_{cal}^{(t)}$, respectivamente.

$$T_{cal}^{(r)} = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{k_B} \quad (6.1)$$

$$T_{cal}^{(t)} = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \frac{Iw_i^2}{k_B} \quad (6.2)$$

En donde N es el total de partículas en el sistema, $N \gg 1$. $T_{cal}^{(r)}$ y $T_{cal}^{(t)}$ son calculadas para cada valor de v_i y w_i con $i=1,2,3,4,\dots,N$. Las cuales no serán iguales a la temperatura T del sistema. Es aquí donde el procedimiento de equilibración procederá a ajustar ambas temperaturas a T durante la simulación, al implementar el método de escalamiento para las velocidades de cada partícula. $T_{cal}^{(r)ave}$ y $T_{cal}^{(t)ave}$ denotan los valores promedios de $T_{cal}^{(r)}$ y $T_{cal}^{(t)}$ tomados cada cierta cantidad de pasos (50 pasos), para después determinar los factores de escalamiento c_0^r y c_0^t :

$$c_0^{(r)} = \sqrt{\frac{T}{T_{cal}^{(r)ave}}} \quad (6.3)$$

$$c_0^{(t)} = \sqrt{\frac{T}{T_{cal}^{(t)ave}}} \quad (6.4)$$

Cada factor de escalamiento permite reescribir la velocidad traslacional y angular de la siguiente manera:

$$v_i' = c_0^{(t)} v_i \quad (6.5)$$

$$w_i' = c_0^{(r)} w_i \quad (6.6)$$

con $i=1,2,3,\dots,N$. Este tratamiento [9, pág. 37] permite tener al sistema en una temperatura deseada T .

Cálculo de las fuerzas y torcas sobre las partículas

La suspensión coloidal (también llamada frecuentemente dispersión coloidal) se compone de partículas pequeñas dispersas en un líquido, en donde el tiempo característico de movimiento de las partículas del solvente es considerablemente diferente al de las partículas dispersas. Debido a que cada elemento tiene tiempos y escalas de tamaño característicos es necesario hacer una aproximación y considerar a las partículas del solvente como un medio continuo, en donde el efecto de sus colisiones da origen al movimiento de las partículas dispersas. En esta aproximación, dicha influencia del medio se incluye en las ecuaciones de movimiento de las partículas coloidales como una fuerza aleatoria al igual que una torca aleatoria.

Al considerar un volumen $V(V_x, V_y, V_z)$ con N partículas coloidales, cada una de ellas sentirá el efecto de fuerzas y torcas muy variadas, las cuales serán modeladas por una ecuación diferencial estocástica de 2^{do} orden que permitirá describir el movimiento Browniano en un potencial. Para dar una descripción dinámica es necesario un espacio fase con $6N$ variables, las cuales incluyen las posiciones y orientaciones de cada partícula de forma única.

Sí la dispersión de partículas coloidales es significativamente diluida tal que cada partícula puede ser considerada independiente, el movimiento de las partículas está dado por la ecuación de Langevin en su forma traslacional para el centro de masa de las partículas esféricas [10, pág. 264]:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = -\gamma_r \vec{v}_i + \vec{f}_R + \vec{f}_{ext} + \vec{f}_{int} \quad (6.7)$$

- $\gamma \vec{v}$ es la fuerza de fricción.



- $\vec{f}_R$ - es la fuerza estocástica (aleatoria) causante del movimiento Browniano.
- $\vec{f}_{ext}$ - es la fuerza externa debido al campo externo homogéneo aplicado.

$$\vec{f}_{ext} = \vec{F}_i = \mu E \left[-\left[\frac{x_i z_i}{r_i^3}\right] \hat{i} - \left[\frac{y_i z_i}{r_i^3}\right] \hat{j} + \left[\frac{1}{r_i} - \frac{z_i^2}{r_i^3}\right] \hat{k} \right] \quad (6.8)$$

- $\vec{f}_{int}$ - esta es la suma de todas las otras fuerzas.

Por otro lado, la ecuación de Langevin en su forma orientacional es la que rige el movimiento de los vectores de orientación del momento dipolar eléctrico de las partículas coloidales [9, pág. 17] :

$$\frac{d}{dt} \vec{J}_i = -\gamma_r \vec{\Omega}_i + \vec{\tau}_R + \vec{\tau}_{ext} + \vec{\tau}_{int} \quad (6.9)$$

- $\vec{J} = I_i \vec{\Omega}_i$ - momento angular de las partículas.
- $\gamma \vec{\Omega}$ - es la torca hidrodinámica relativa a la fricción.
- $\vec{\tau}_R$ - es la torca Browniana estocástica causante del movimiento orientacional.
- $\vec{\tau}_{ext}$ - es la torca externa debido al campo externo homogéneo aplicado.

$$\vec{\tau}_{ext} = \mu E \left[-(u_x u_z) \hat{i} - (u_y u_z) \hat{j} + (u_y^2 + u_x^2) \hat{k} \right] \quad (6.10)$$

- $\vec{\tau}_{int}$ - esta es la suma de todas las otras torcas.

donde $\vec{r}_i = (r_x, r_y, r_z)$ nos detalla las posiciones y $\hat{u}_i = (u_x, u_y, u_z)$ las orientaciones de la i-ésima partícula del sistema coloidal.

Solución numérica de las Ecuaciones de Movimiento

Al considerar el efecto de un flujo de corte simple en la dinámica del factor de estructura en un sistema muy diluido, el movimiento difusivo de las partículas Brownianas es descrito por la ecuación de Smoluchowski (Ec. 3.24) en la escala de tiempo difusiva en donde el término de las fuerzas hidrodinámicas es tomado por la fuerza Browniana:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) = D_0 \sum_i \nabla_{r_i}^2 P(\vec{r}, \hat{u}, t) - \frac{D_0}{k_B T} \sum_i \nabla_r \cdot [f_i P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \quad (6.11)$$

La dinámica configuracional correspondiente a tiempos cortos y largos es de interés para nuestro análisis, en especial en tiempos largos las variables de momento pueden

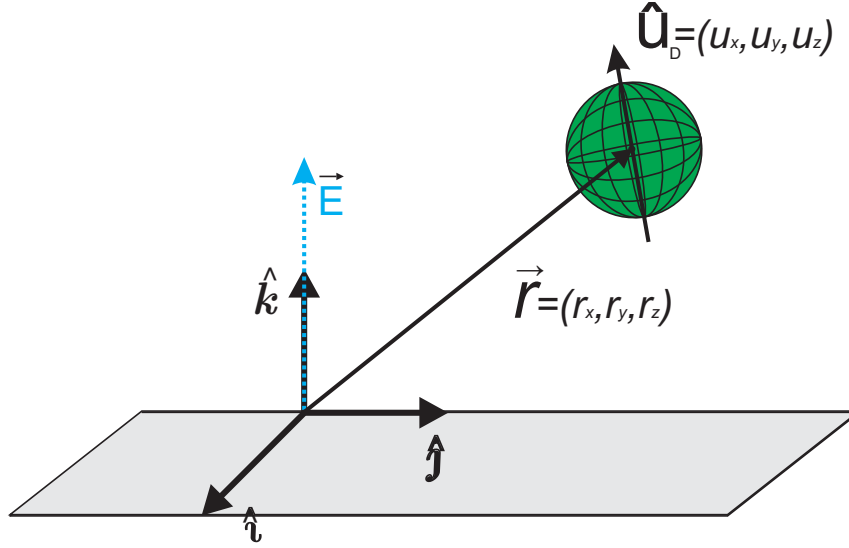


Figura 6.1: Movimiento de traslación $\vec{\mathbf{r}} = (r_x, r_y, r_z)$ y orientación $\hat{\mathbf{u}} = (u_x, u_y, u_z)$

ser eliminadas de las ecuaciones de movimiento debido a la aplicación del método operador proyección [10, pág. 263]. El resultado en la dinámica Browniana, es descrito por la ecuación de Langevin traslacional para la posición del centro de masa de las partículas coloidales [Ermak and Yeh; Ermak 1975]:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \frac{D_0^T}{k_B T} \vec{f}(t) \Delta t + \delta \vec{r}^G \quad (6.12)$$

donde D_0^T es el coeficiente de difusión traslacional y $\vec{f}(t)$ es la fuerza instantánea sistemática que sufre la partícula a cada intervalo de tiempo. Cada valor de $\delta \vec{r}^G$ es escogida independientemente de una distribución Gaussiana con media cero y varianza $\langle (\delta r_{i\alpha}^G)^2 \rangle = 2D_t \delta t$ para cada una de las componentes del vector desplazamiento $\vec{r}$.

De manera análoga, se encuentra una ecuación de Langevin rotacional para el vector de orientación de las partículas coloidales:

$$\hat{u}_i(t + \Delta t) = \hat{u}_i(t) + \frac{D_0^R}{k_B T} (\vec{\tau}(t) \times \hat{u}_i(t)) \Delta t + \delta \hat{u}^G \quad (6.13)$$

donde D_0^R es el coeficiente de difusión rotacional y $\vec{\tau}(t)$ es la torca instantánea sistemática que sufre la partícula a cada intervalo de tiempo. S es una variable temporal. Cada valor de $\delta \hat{u}^G$ es escogida independientemente de una distribución Gaussiana con media cero y varianza $\langle (\delta \hat{u}_{i\alpha}^G)^2 \rangle = 2D_o \delta t$ para cada una de las componentes del vector orientación $\hat{u}$.



Cálculo de Propiedades

La simulación en DB permite obtener propiedades termodinámicas del sistema con gran exactitud, como lo son las propiedades de transporte (también llamados coeficientes de transporte) de materia lo cual facilita obtener la difusión en sus vertientes traslacional y orientacional al hacer uso el desplazamiento cuadrático medio traslacional y orientacional, dichos coeficientes se definen en función de la respuesta del sistema a las perturbaciones que sufre.

El desplazamiento cuadrático medio es una medida estadística de la posición de la partícula en el tiempo con respecto a la posición de la partícula a un tiempo fijo. Para el caso más sencillo de difusión, en una dimensión, Einstein encontró que una suspensión coloidal a dilución infinita en un fluido homogéneo e isotrópico sin campos externos relevantes, la difusión era consistente con una función de distribución gaussiana. [11]

Para obtener dicho desplazamiento cuadrático medio es necesario seguir la trayectoria de cada una de las N partículas que conforman la suspensión coloidal, en otras palabras: calcular su desplazamiento, elevarlo al cuadrado, obtener su valor promedio con respecto al tiempo y una vez obtenido el valor promedio para cada una de las partículas promediar el valor promedio sobre el total de estas.

Esto nos permite obtener los desplazamientos cuadráticos medios para los casos traslacional y orientacional. Con esta información es posible calcular la difusión traslacional y orientacional para así darnos una mejor idea del cambio de fase en el sistema coloidal. Al tener toda la información de traslación del centro de masa de la partícula esférica y su homóloga para el vector de orientación es necesario hacer una visualización del movimiento y para ello se utiliza Visual PythonTM.

Esto nos permite hacer uso del MSD y hallar el coeficiente de difusión traslacional dado por (en tres dimensiones):

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle \quad (6.14)$$

donde $v_i(t)$ es la velocidad del centro de masa de una partícula coloidal. Esta ecuación tiene su correspondiente en la relación de Einstein, válida en tiempos largos:

$$D_0^T = \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}_i(t) \cdot \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (6.15)$$

aquí $\vec{r}_i(t)$ es la posición del centro de masa de la partícula coloidal. Este cómputo debe realizarse para cada una de las N partículas coloidales en la simulación [10, pág. 251].

Para la difusión orientacional obtenemos una ecuación similar, solo que ahora $\hat{u}_i$ es

el vector de orientación de la partícula coloidal:

$$D_0^R = \frac{1}{4t} \langle |\hat{u}_i(t) \cdot \hat{u}_i(0)|^2 \rangle \quad (6.16)$$

Es importante hacer notar que cada movimiento tiene coeficientes asociados D_0^T y D_0^R que evolucionan con el tiempo de tal manera que:

$$D_0^T = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} = \frac{k_B T}{6\pi\eta\sigma} \quad (6.17)$$

$$D_0^R = \frac{k_B T}{\pi\eta\sigma^3} = \frac{3}{\sigma^2} D_0^T \quad (6.18)$$

a-es el diámetro de la partícula coloidal esférica, η -es el coeficiente de viscosidad del medio, k_B - es la constante de Boltzmann, T es la temperatura de referencia del baño térmico, σ es el radio de la partícula coloidal, todas estas cantidades se simplifican al adimensionar es ahí donde resulta que:

$$D_0^{*R} = 3D_0^{*T} \quad (6.19)$$

Difusión orientacional a partir del DCM orientacional

En la ecuación de Langevin para la orientación, la evolución del momento dipolar de las partículas implica que la orientación de la partícula al tiempo $t^* + \Delta t^+$ depende de la orientación previa, al tiempo t^* . Debido a la separación que existe entre las partículas Brownianas las interacciones entre ellas no son consideradas y únicamente dependen de las colisiones que se efectúan entre las moléculas del solvente con las partículas brownianas y el efecto del campo externo aplicado.

Una vez resuelta la ecuación de Langevin para la orientación ($\hat{u}_i(t^* + \Delta t^*)$), el cálculo del desplazamiento cuadrático medio rotacional es muy similar al traslacional. Salvo que la única diferencia entre ambos cálculos es el hecho de que el movimiento rotacional se modela con una partícula la cual se desplaza sobre la superficie de una esfera unitaria por lo que en el código aparece una constante 4. La parte central del algoritmo para calcular el desplazamiento cuadrático medio rotacional es el siguiente:

```
!Elemento de código que halla la difusión orientacional
DO L=1,npasos      !Pasos en la dinámica
  DO J=1,np         !Partículas en la dinámica
    dcox=dcox+(ux(L,I+J)-ux(L,J))*2
    dcoy=dcoy+(uy(L,I+J)-uy(L,J))*2
    dcoz=dcoz+(uz(L,I+J)-uz(L,J))*2
  ENDDO
ENDDO
time=dt*REAL(I)
```



```
dco=(dcox+dcoy+dcoz)/REAL(npasos)*REAL(np)*4.0*d0r  
difo=dco/time      !Se obtiene la difusión orientacional
```

donde dco, indica la cantidad de vueltas promedio que da una partícula coloidal después de transcurrido un tiempo dt (tiempo de integración), npasos (número de pasos de integración) y $ux(L, J)$, $uy(L, J)$, $uz(L, J)$ son las componentes de las matrices de configuración correspondientes al paso L y a la partícula J, es decir son las orientaciones de la partícula J al paso L.

En último paso de este algoritmo obtenemos la difusión orientacional (difo) así como su evolución temporal para un valor específico de campo externo aplicado.

El código realizado puede ser consultado en el apéndice B. Y los parámetros del programa en el apéndice C.

Capítulo 7

Resultados

Nuestro objeto de estudio es un sistema de partículas coloidales multipolares, cristales coloidales, formados por N partículas esféricas monodispersas con una incrustación multipolar en su centro de masa que se encuentran dentro de un baño térmico a una temperatura T , confinadas en un volumen V , constante dichas partículas bajo estudio se encuentran en el bulto.

En este sistema en específico, las partículas se encuentran muy distantes entre sí, con $\rho^* = \rho\sigma^3 = 0.005$ tenemos partículas separadas aproximadamente por 6 diámetros entre sí, es un sistema muy diluido ocasionando que la interacción entre ellas sea débil. Al aplicar un campo homogéneo externo a las partículas coloidales (que se encuentran en una fase isotrópa) éstas presentarán una respuesta orientacional dando lugar a la aparición de fases nemáticas axiales en las partículas con incrustación dipolar o biaxiales en las partículas con incrustación cuadrupolar. En está transición de fase continúa el comportamiento de la difusión orientacional es importante para poder determinar si hay o no una transición de fase.

Las características de nuestro sistema, que se encuentra en equilibrio térmico, vienen dadas por: ρ^* que es la densidad de número, $\mu^{*2} = \beta\mu^2/\sigma^3 = 0.4$ que corresponde al momento dipolar, $\Theta^{*2} = \beta\Theta^2/\sigma^5 = 0.4$ que corresponde al momento cuadrupolar. Mientras que el campo externo para nuestros cálculos es adimensional, $E_{0D}^* = \beta\mu E_0$ para el caso de partículas dipolares y $E_{0Q}^* = \beta\Theta E_0$ para el caso del cuadrupolo. Donde $\beta = 1/k_b T$ es el inverso de la energía térmica y σ es el radio de la partícula.

7.1. Análisis partícula dipolar

7.1.1. Función de densidad de probabilidad para una partícula dipolar

Para el caso en que el sistema coloidal se encuentre infinitamente diluido, $\rho = 0$, regresamos al caso de una sola partícula y la *pdf* para un cuerpo se presenta en la Fig. 7.1, en donde se observa que para un campo en la dirección $+z$, la alineación máxima corresponde a $\theta = 0$, lo cual significa que las partículas con incrustación dipolar se alinean paralelamente al campo aplicado. Para valores cada vez más grandes del campo aplicado, la orientación se encuentra restringida en un intervalo cercano a $\theta = 0$.

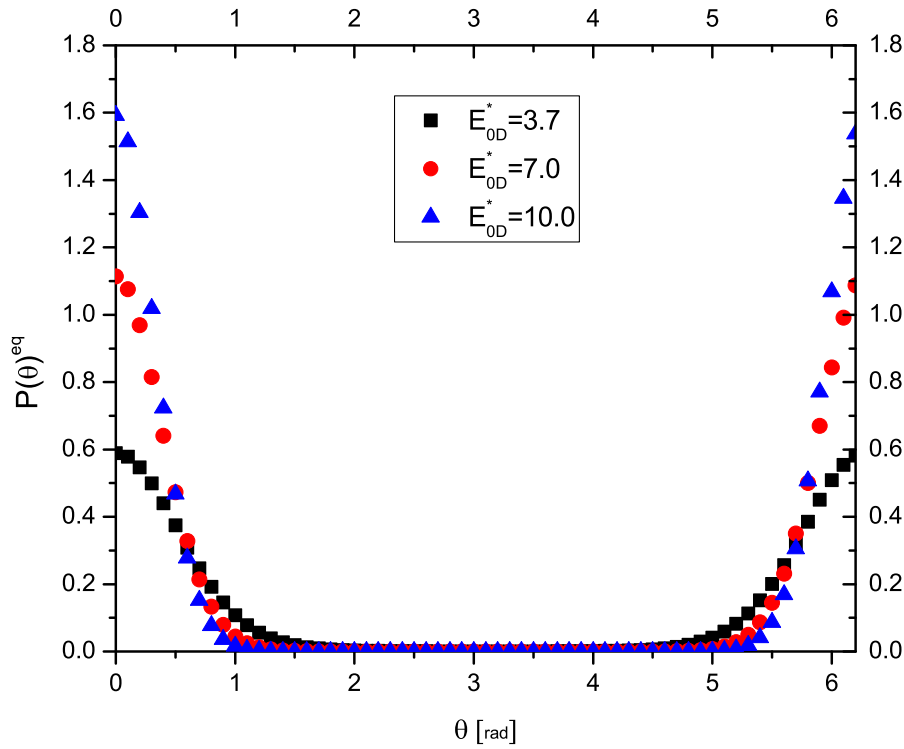


Figura 7.1: Función de densidad de probabilidad para una partícula coloidal con incrustación dipolar en función de ángulo polar, θ , la dirección del campo aplicado está en dirección $+z$.

En la Fig. 7.2 se presenta la *pdf* orientacional de una partícula, en función del ángulo polar, para sistemas infinitamente diluidos. Para un campo que es aplicado en la dirección de $-z$, la máxima alineación ocurre en el ángulo $\theta = \pi$. Notemos que si aplicamos un campo cada vez más intenso, la alineación se encuentra restringida en un intervalo cercano a $\theta = \pi$.

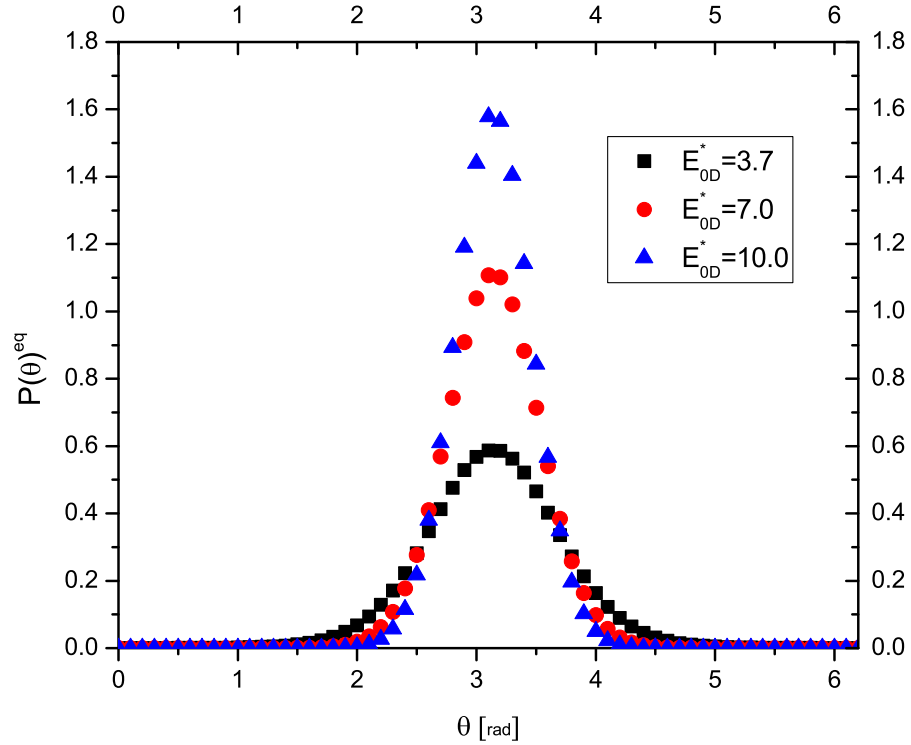


Figura 7.2: Función de densidad de probabilidad para una partícula coloidal con incrustación dipolar en función de ángulo polar, θ , la dirección del campo aplicado está en dirección $-z$.

7.1.2. Parámetros de orden dipolo

Para poder calcular los parámetros de orden es necesario conocer la *pdf* del sistema. El método recursivo explicado en el Ápendice A, permite hallar todos los párametros de orden asociados a la partícula con incrustación dipolar (promedio de los polinomios de Legendre):

A medida que calculamos los parámetros de orden, notamos que su contribución es cada vez menor, siendo el caso del parámetro de orden 10 su contribución en extremo pequeña (comienza con valores del orden de $\approx 10^{-16}$ hasta un máximo de $\approx 10^{-2}$).

Al contemplar un campo en dirección $+z$, notamos que los parámetros de orden son todos positivos.

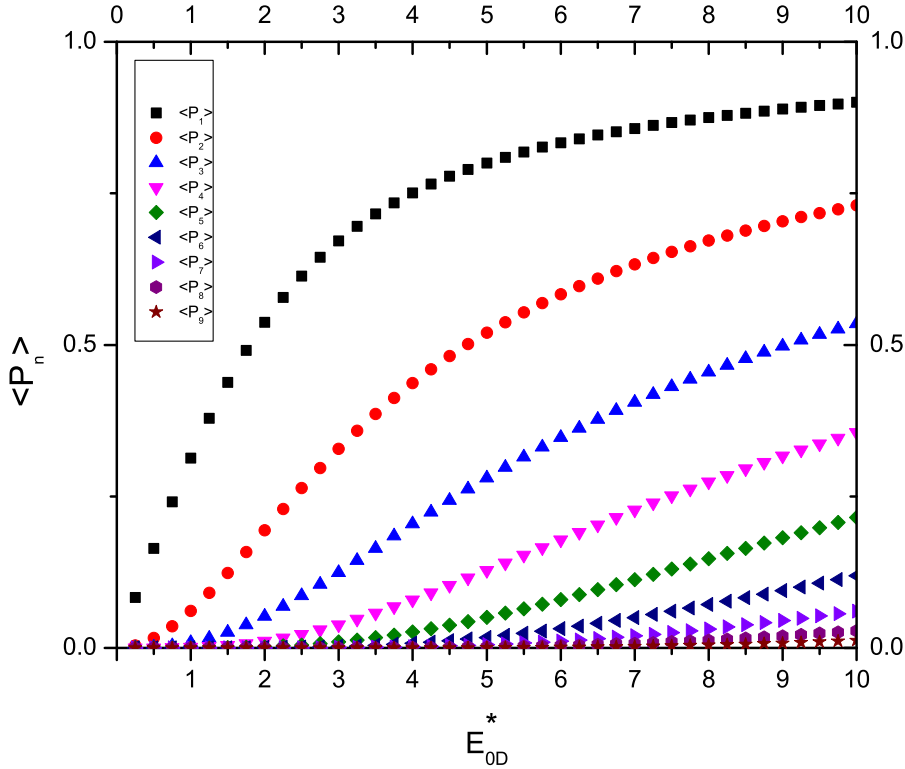


Figura 7.3: Parámetros de orden relevantes para las partículas con incrustación dipolar considerando el campo aplicado en dirección $+z$.

Al aplicar un campo en dirección $-z$, observamos que los parámetros de orden: pares como $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$, $\langle P_6 \rangle$, $\langle P_8 \rangle$ son positivos mientras que los parámetros de orden impares $\langle P_1 \rangle$, $\langle P_3 \rangle$, $\langle P_5 \rangle$, $\langle P_7 \rangle$, $\langle P_9 \rangle$ son negativos.

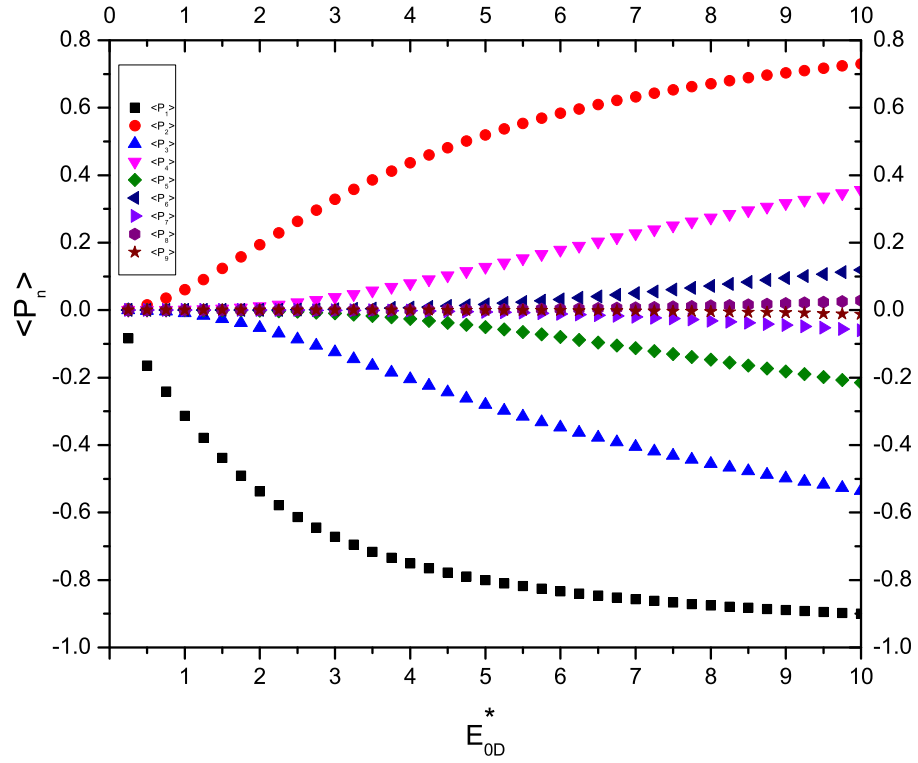


Figura 7.4: Parámetros de orden relevantes para las partículas con incrustación dipolar considerando el campo aplicado en dirección $-z$.

El signo positivo o negativo en el parámetro de orden uno ($\pm \langle P_1 \rangle$) significa que el sistema se encuentra alineado en dirección paralela o antiparalela respecto del campo externo aplicado. [5, pág. 42]

7.1.3. Autodifusión orientacional dipolar

La función de densidad de autocorrelación nos permite hallar la autodifusión orientacional en términos de los parámetros de orden $\langle P_2 \rangle$ y $\langle P_4 \rangle$, lo nos permite inferir una autodifusión orientacional creciente al ir incrementando el campo E_{0D}^* .

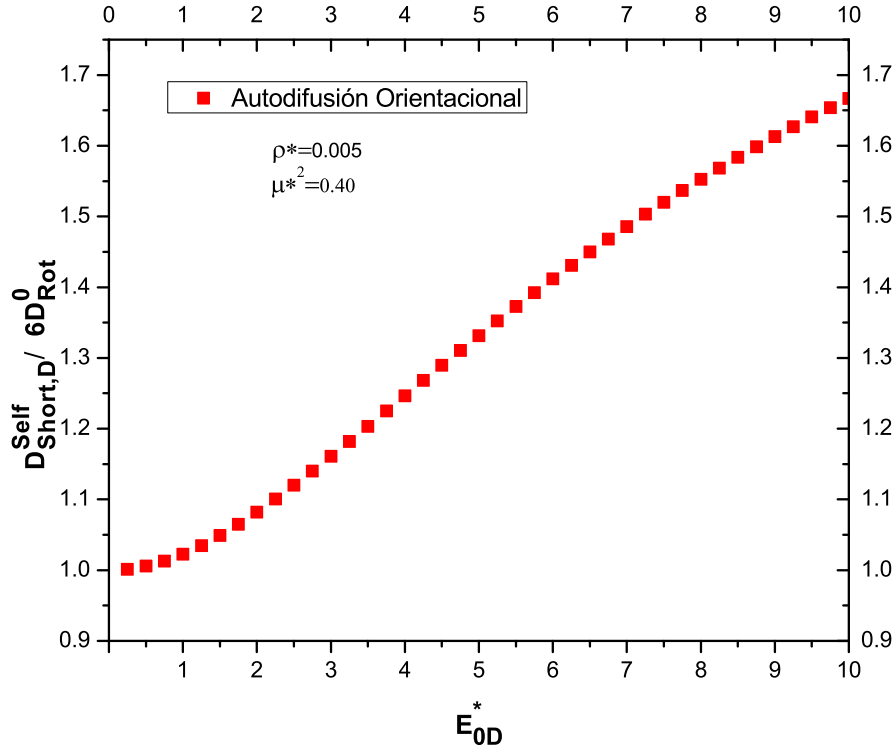


Figura 7.5: Difusión orientacional para partículas dipolares en presencia de un campo externo con dirección $+z$.

Cabe resaltar que el comportamiento de los parámetros de orden $\langle P_2 \rangle$ y $\langle P_4 \rangle$ para el caso del campo aplicado paralela y antiparalelamente al eje $+z$, es el mismo por lo cual el proceso de autodifusión orientacional es equivalente en ambas situaciones.

7.2. Análisis simulación partícula dipolar

Las partículas coloidales, parten de una configuración inicial arbitraria en una caja de dimensiones (box,boy,boz) definida por la densidad de número dada al inicio. En ese momento comienza la DB y la interacción partícula campo al igual que el efecto del baño térmico se hacen evidentes.

En el caso mostrado a continuación la energía térmica es superada por la energía potencial que da el campo externo. Se muestra la evolución de la partícula P_{c16} a cada instante de tiempo $\hat{u}(t + \Delta t)$.

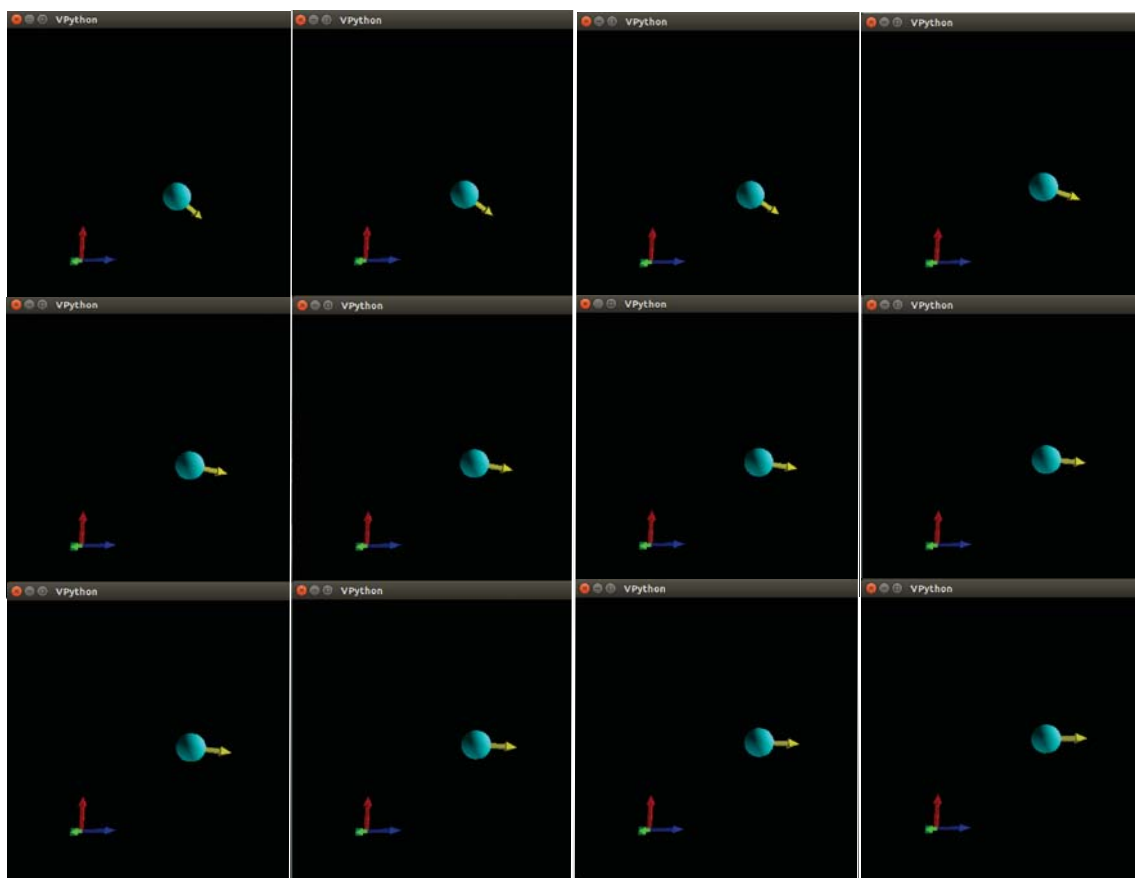


Figura 7.6: Evolución temporal de la partícula coloidal P_{c16} en presencia de un campo externo $E^*=10$ aplicado en dirección $+z$, (flecha azul).

Un análisis visual de la orientaciones de las partículas coloidales, nos permite observar una difusión orientacional que crece a medida que el vector de orientación se aproxima al eje z , una vez alcanzada la orientación paralela al eje z , se observa un pequeño movimiento de precesión debido al baño térmico.



El hecho de que la difusión crezca está relacionado con la transición de fase, visualmente se observan las orientaciones y posiciones de las partículas coloidales en una fase isotrópica. Al aplicar un campo externo E_{0D}^* y después de un tiempo t , observamos una alineación de las partículas dipolares, esta alineación se hace más evidente a medida que el campo externo es más grande, es decir toma un menor tiempo que el sistema adquiera mayor orden orientacional.

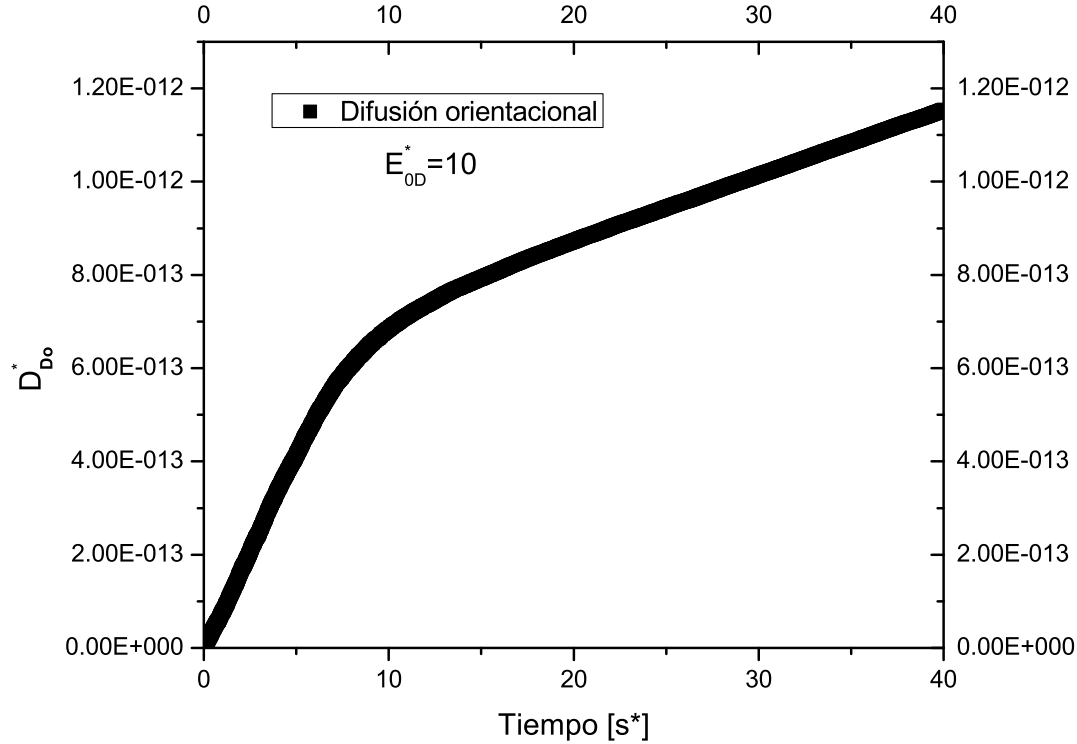


Figura 7.7: Evolución temporal de la difusión orientacional para un campo externo $E_{0D}^*=10$.

El cambio dinámico en la orientación implica que el ángulo que forma el vector de orientación respecto al eje $+z$ (vector nemático) se modifique a cada paso en la dinámica y esto permite calcular los polinomios de Legendre dependientes del tiempo.

Todas las partículas coloidales presentan posiciones escogidas aleatoriamente (consistente con la fase isotrópica), es de interés analizar el comportamiento de una partícula que obtiene una alineación antiparalela al eje $+z$ y analizar su comportamiento.

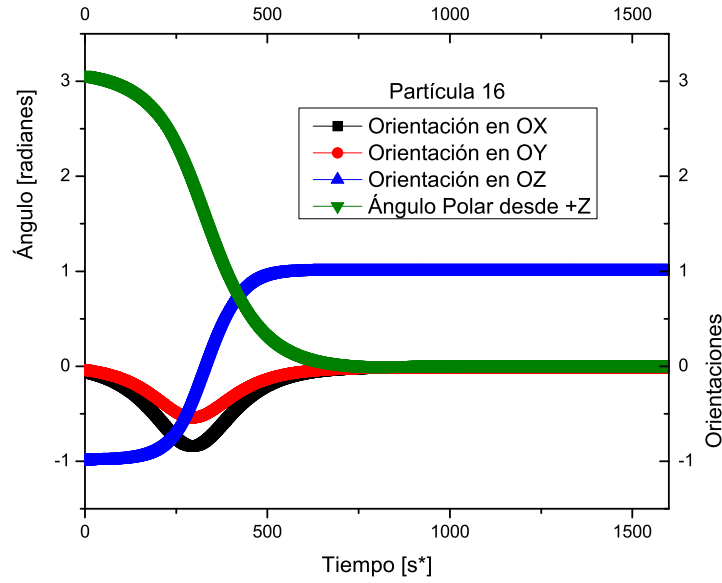


Figura 7.8: Evolución temporal en las orientaciones de la partícula P_{C16} para un campo externo $E_{0D}^*=10$, así como el ángulo que forma respecto el campo aplicado.

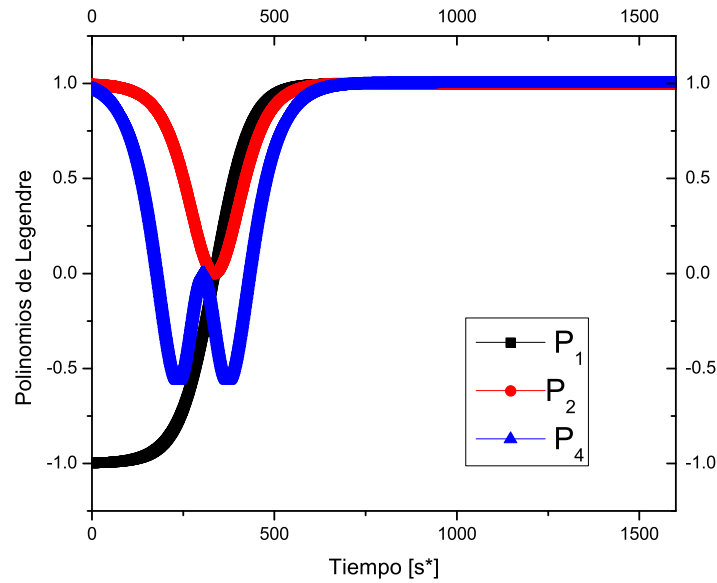


Figura 7.9: Evolución de los Polinomios de Legendre, con un campo externo $E_{0D}^*=10$.

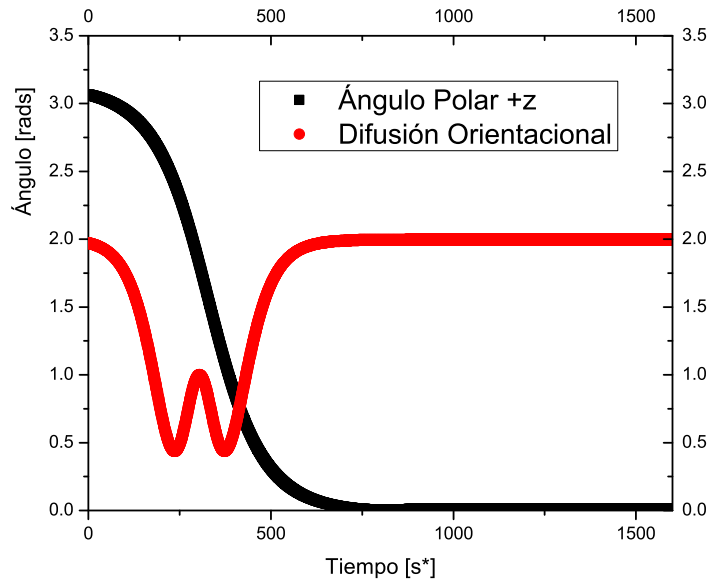


Figura 7.10: Evolución temporal de la difusión orientacional para un campo externo $E_{0D}^*=10$.

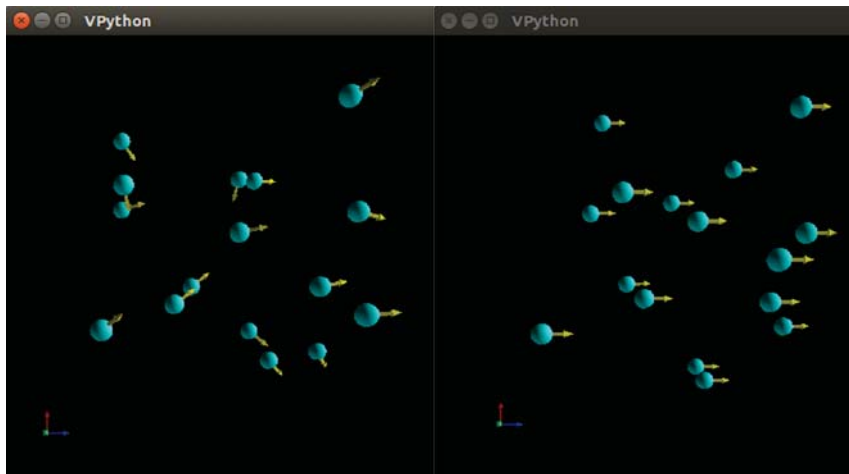


Figura 7.11: Al iniciar la dinámica Browniana, el sistema se encuentra en una fase isotrópica pero al aplicar un campo externo homogéneo, $E_{0D}^*=10$ el sistema adquiere un orden orientacional después de un tiempo t . La alineación se da sobre el eje $+z$, que es la dirección donde se aplica el campo (flecha azul).

El cambio de fase que se observa visualmente corresponde a una evolución temporal en las orientaciones de las partículas dipolares, mientras que traslacionalmente no se observa orden alguno. La transición de fase isotrópica-nemática es continua.

7.3. Análisis partícula cuádrupolar

7.3.1. Función de densidad de probabilidad para una partícula cuádrupolar

Para el caso en el cual el sistema se encuentra a dilución infinita, $\rho = 0$, retomamos el caso de una partícula y la *pdf* para un cuerpo se presenta en la Fig 7.9 en presencia de un campo externo de acuerdo al caso I. Dado que la partícula coloidal presenta un momento cuádrupolar, se observa una alineación perpendicular a la dirección del eje z, para la orientaciones en un intervalo cercano a $\theta = \frac{\pi}{2}$ y $\theta = \frac{3\pi}{2}$.

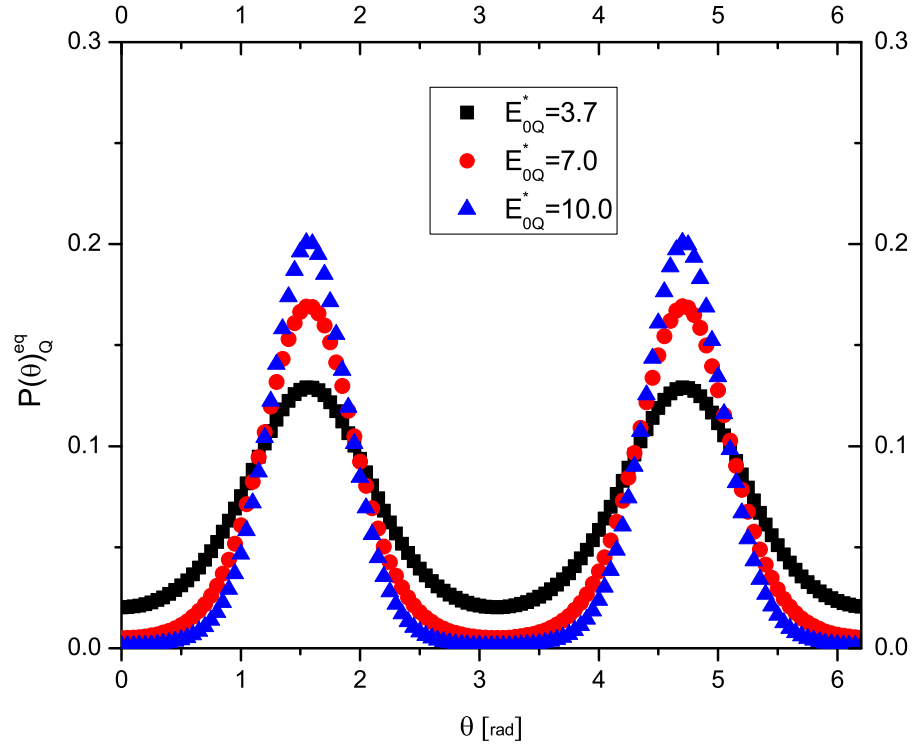


Figura 7.12: Función de densidad de probabilidad de una partícula como función de ángulo polar, θ , para una partícula coloidal cuádrupolar, la configuración del campo aplicado corresponde al caso I.

La *pdf* para un cuerpo en presencia de un campo externo de acuerdo al caso II, se presenta en la Fig 7.9. Dado que la partícula coloidal presenta un momento cuadrupolar, se observa una alineación paralela y antiparalela en la dirección del eje z , para la orientaciones en un intervalo cercano a $\theta = 0$ y $\theta = \pi$.

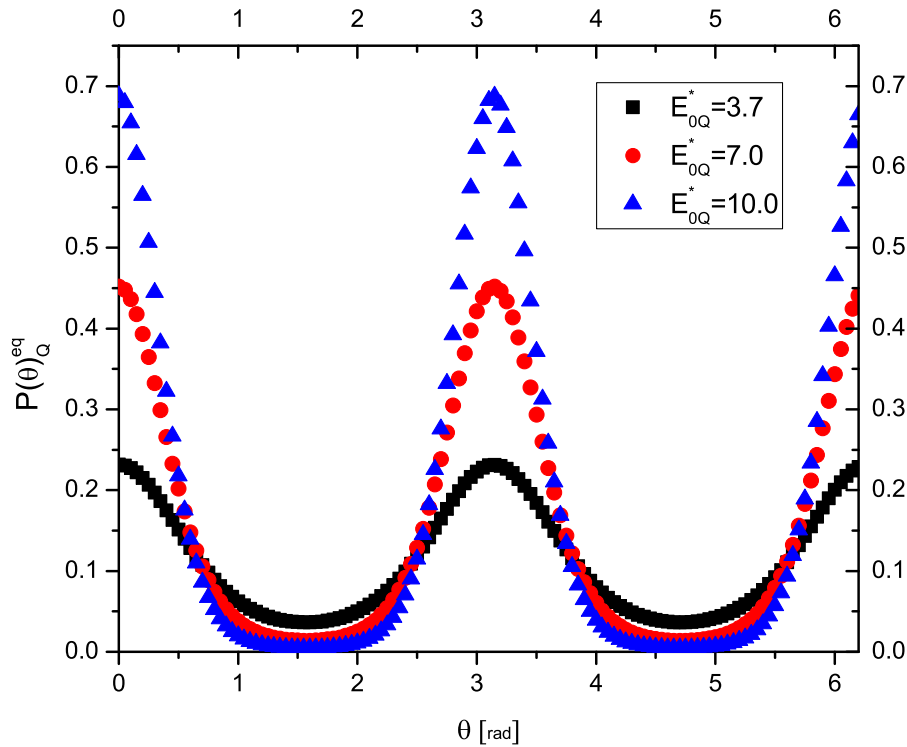


Figura 7.13: Función de densidad de probabilidad de una partícula como función de ángulo polar, θ , para una partícula coloidal cuadrupolar, la configuración del campo aplicado corresponde al caso II.

7.3.2. Parámetros de orden cuádrupolo

En las Figuras 7.11 y 7.12 se muestran los parámetros de orden hallados numéricamente para la partícula con incrustación cuádrupolar en las diferentes configuraciones de campo externo aplicado, es de notar que los parámetros de orden impares son cero mientras que los pares son distintos de cero.

Para el campo externo aplicado de acuerdo al caso I, notamos que los parámetros $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_6 \rangle$, $\langle P_{10} \rangle$ son negativos, mientras que $\langle P_4 \rangle$, $\langle P_8 \rangle$, son positivos. Es importante hacer una especial observación en los parámetros $\langle P_2 \rangle$ y $\langle P_4 \rangle$, ya que la autodifusión orientacional está dada en términos de ellos.

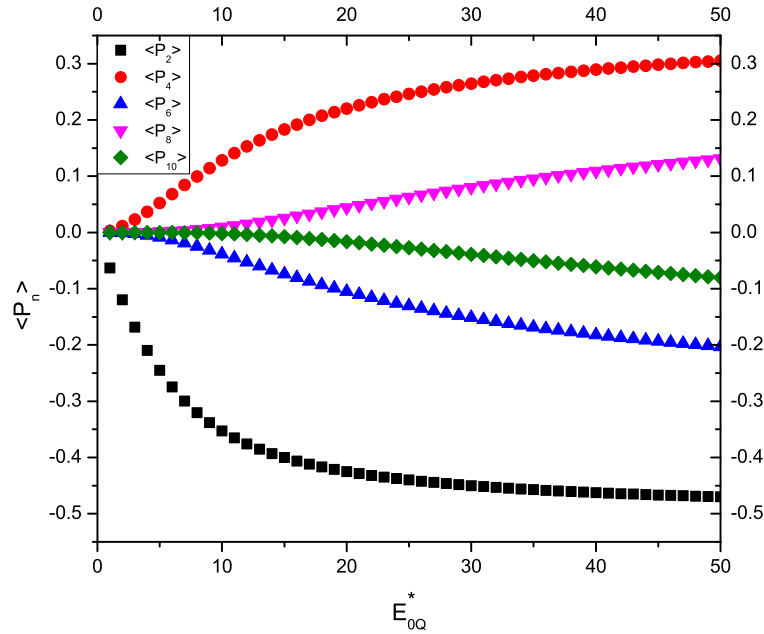


Figura 7.14: Parámetros de orden relevantes para las partículas con incrustación cuádrupolar considerando el campo aplicado en dirección -z (caso I).



Modificando la configuración del campo externo y aplicado el caso II, notamos que los parámetros de orden pares son positivos. Aquí también es importante notar que los parámetros de orden $\langle P_2 \rangle$ y $\langle P_4 \rangle$ son siempre positivos esto tendrá implicaciones en la autodifusión orientacional.

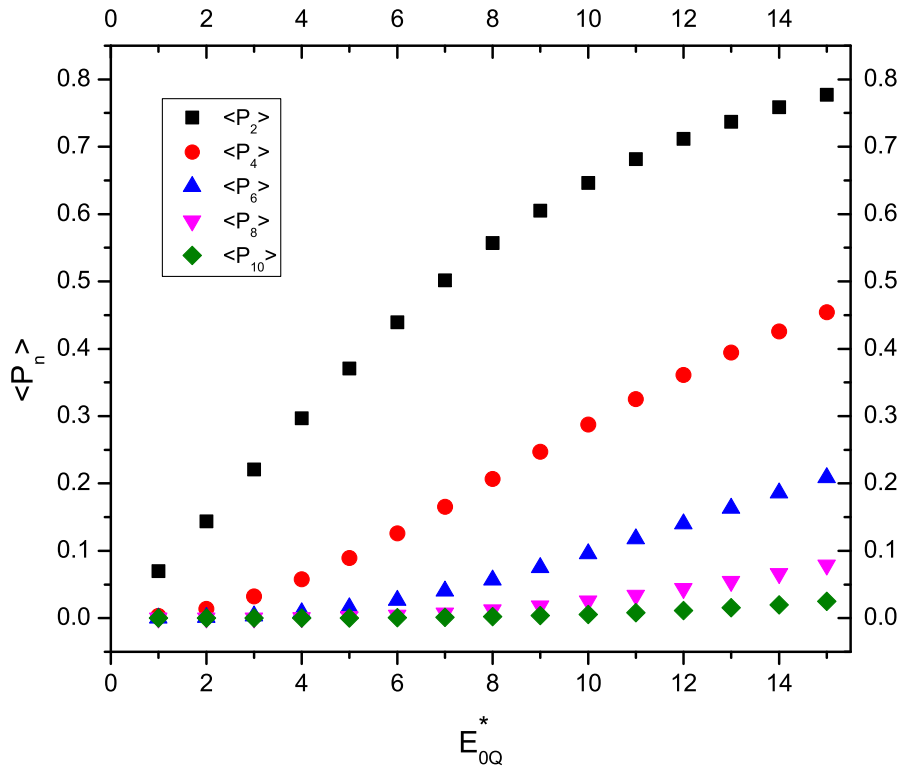


Figura 7.15: Parámetros de orden relevantes para las partículas con incrustación cuadrupolar considerando el campo aplicado en dirección $+z$ (caso II).

7.3.3. Autodifusión orientacional cuadrupolar

Dado que la función de densidad de autocorrelación nos permite hallar la autodifusión orientacional en términos de los parámetros de orden, en el caso de partículas con incrustación cuadrupolar notamos que los términos $\langle P_1 \rangle$, $\langle P_3 \rangle$, $\langle P_5 \rangle$, $\langle P_7 \rangle$, $\langle P_9 \rangle$, los términos impares son cero; mientras que $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$, $\langle P_6 \rangle$, $\langle P_8 \rangle$, son términos distintos de cero que pueden ser positivos y crecientes al igual que negativos y decrecientes, sumando este resultado al hecho de que la autodifusión depende de los parámetros de orden 2 y 4, nos permite pensar en una autodifusión orientacional con un comportamiento distinto al caso dipolar, a medida que se incremente el campo aplicado E_0^*Q .

Las partículas coloidales con incrustación cuadrupolar en presencia de un campo externo de acuerdo al caso I, presenta alineaciones perpendiculares al campo, una alineación anómala al campo externo aplicado.

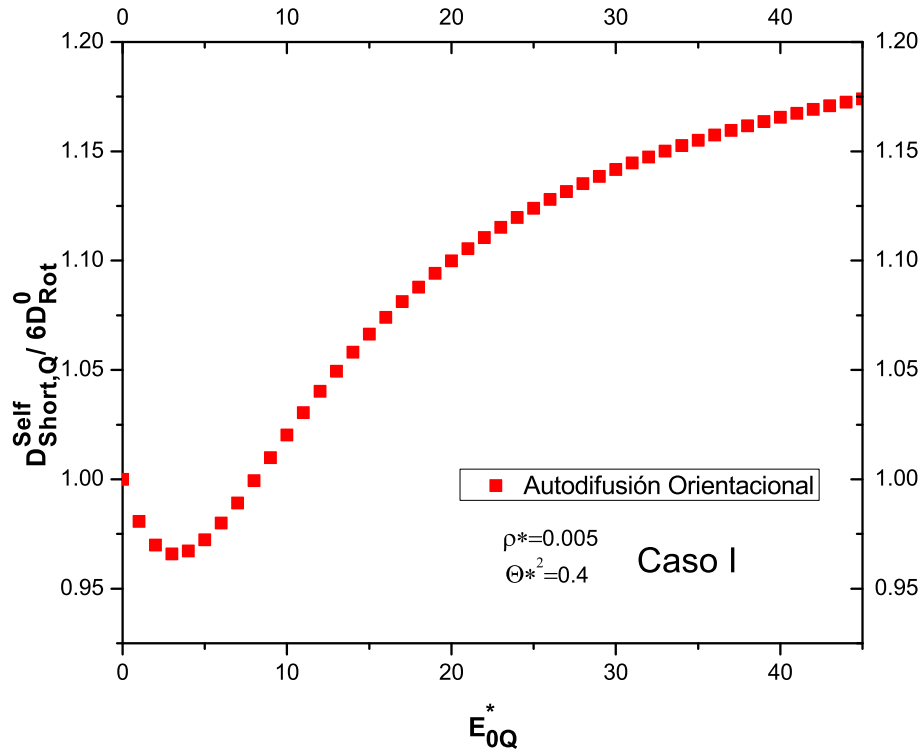


Figura 7.16: Difusión orientacional para partículas cuadrupolares en presencia de un campo externo, corresponde al caso I.

Ahora las partículas coloidales se encuentran en presencia de un campo externo de acuerdo al caso II, esto de acuerdo a la pdf, provoca que las partículas se alinen en dirección del campo z , una alineación paralela.

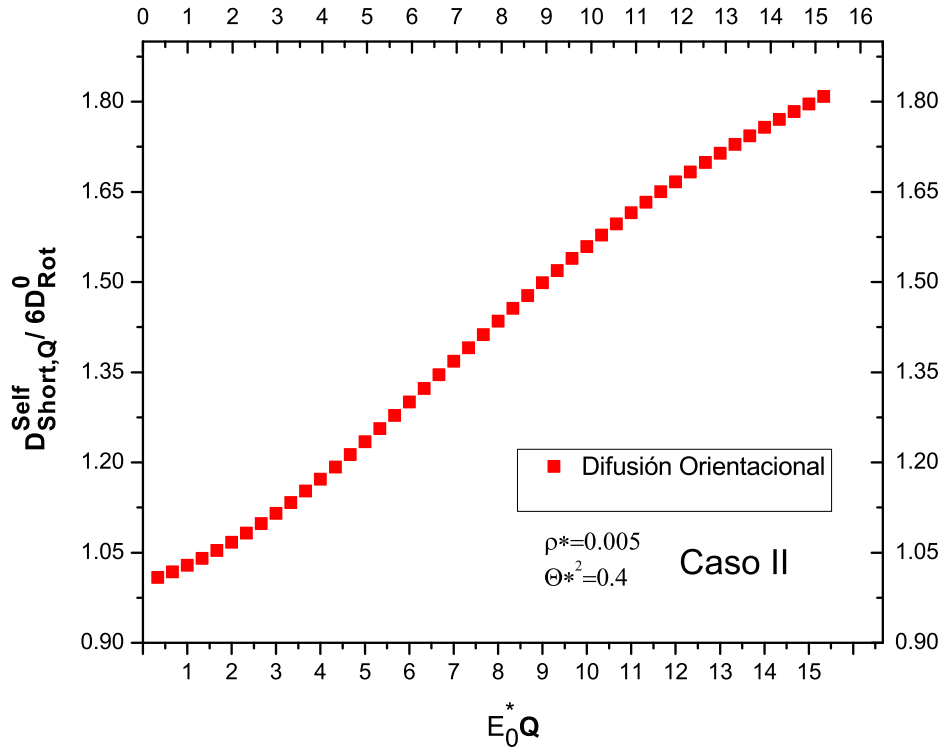


Figura 7.17: Difusión orientacional para partículas cuadrupolares en presencia de un campo externo, corresponde al caso II.

La autodifusión orientacional, una vez normalizada con la difusión de una partícula libre, depende de los parámetros de orden los cuales nos dan información sobre la fase en la cual se encuentra el sistema, más en concreto la difusión nos da cuenta del proceso de transición de fase isotrópica a nemática axial o biaxial para las partículas coloidales con incrustación dipolar o cuadrupolar en presencia de un campo homogéneo externo.

Conclusiones

En este trabajo realizamos un estudio y análisis del vector de orientación de las partículas coloidales con incrustación dipolar y cuadrupolar. Debido a que el sistema coloidal se encuentra compuesto por partículas esféricas monodispersas, en equilibrio térmico, al no aplicar campo externo alguno, el sistema coloidal se encuentra en una fase isotrópica con poca estructura.

El campo homogéneo externo aplicado interacciona con los momentos dipolares y cuadrupolares de cada una de las partículas, dependiendo únicamente del ángulo polar θ medido desde el eje $+z$.

Al obtener numéricamente la *pdf* orientacional para las partículas multipolares bajo el formalismo de Smoluchowski (en el equilibrio termodinámico y con un campo externo), se observa la dependencia con el ángulo polar. En donde el factor de estructura dinámico, se encuentra relacionado con la difusión orientacional. Permittiendonos reescribir las propiedades dinámicas en términos de los parámetros de orden (polinomios de Legendre).

El comportamiento de la autodifusión orientacional está relacionada con la aparición de una transición de fase, ya que a medida que está se incrementa el sistema se va ordenando (adquiere una mayor estructura) lo cual es consistente con los parámetros de orden.

Para las partículas coloidales con incrustación dipolar, se observa que la difusión orientacional se incrementa a medida que el campo externo también lo hace, lo cual se debe a que el sistema presenta un mayor orden orientacional. El proceso difusivo da información sobre una transición de fase-isotropía a una fase-nemática axial (transición de fase continua). Esta evolución en el vector de orientación de las partículas coloidales es observado en Visual Python para distintos valores del campo aplicado y concuerda con la aparición de una fase nemática axial.

Al cambiar a partículas con una incrustación cuadrupolar, la forma en la cual el campo externo es aplicado determina la aparición de distintos ordenamientos (fases).

Al aplicar un campo externo en la dirección de $-z$ (caso I), las alineaciones resultantes son perpendiculares al eje $+z$ generando una alineación anómala. En donde el



comportamiento de los parámetros de orden da lugar a una difusión anómala.

Al aplicar un campo externo en la dirección de $+z$ (caso II), las alineaciones resultantes son paralelas y antiparalelas al eje $+z$ dando paso a una alineación nemática-biaxial. Al analizar el comportamiento de los parámetros de orden obtenemos una autodifusión positiva y creciente, acorde a la alineación nemática biaxial.

Apéndice A

La extrema dificultad de los problemas relativos al mundo microscópico obliga a recurrir a aproximaciones que siempre dejan el temor de que las cantidades despreciadas tengan influencia sensible en los resultados. Es por ello que aplicar un método recursivo puede brindar resultados en ocasiones más consistentes que un desarrollo en serie de potencias.

El siguiente código realizado en MathematicaTM permite hacer uso de un sistema recursivo para hallar los parámetros de Legendre. Al considerar a la ecuación de Smoluchowski en el equilibrio (ecuación 3.36) y haciendo uso del potencial externo adimensional dado por la ecuación (ecuación 2.8).

Para el caso de un sistema diluido, se propone una solución para la ecuación de Smoluchowski (ecuación 3.43), que contempla un potencial de interacción multipolo-multipolo y un potencial externo debido al campo.

Debido a que los parámetros de orden juegan un papel determinante en la descripción de la fase del sistema, su correcto cálculo permite conocer propiedades estáticas y dinámicas del sistema coloidal multipolar.

◇) Programa utilizado: *dipolo.nb*

$$\Phi_{TD}[E_{0D}^*, \rho^*, \mu^{*2}, P_2, \theta] = E_{0D}^* \cos(\theta) - \frac{4}{9} \pi \rho^* \mu^{*2} \cdot (1 + (\frac{1}{5}) \cdot LegendreP[2, \cos(\theta)] \cdot P_2)$$

Es necesario utilizar una constante de normalización para que las probabilidades estén acotadas en un intervalo [0,1]

$$CD[E_0^*, \rho^*, \mu^{*2}, P_2] = 1/N Integrate[2\pi \cdot Exp[-\Phi_{TD}[E_{0D}^*, \rho^*, \mu^{*2}, P_2, \theta] \cdot Sin(\theta)], \{\theta, 0, \pi\}]$$

Para hallar los parámetros de orden es necesario, utilizar un método recursivo:

$$\sum_{i=1}^n CPi0[E_0^*, \rho^*, \mu^{*2}, P_2] = 2\pi CD[E_{0D}^*, \rho^*, \mu^{*2}, P_2] \times$$



$NIntegrate[Exp[-\Phi_{TD}[E_0^*, \rho^*, \mu^{*2}, P_2, \theta]] \sin(\theta) \cdot LegendreP[i, Cos\theta], \{\theta, 0, \pi\}]$

Para poder compilar el código es necesario declarar los valores para las constantes:
 $\rho^*=0.005$, $\mu^{*2}=0.4$

```
For[j = 1, j <= 40, j = j + 1, E0eI = j/4;
  ErrP2 = 1; P2I = 05;
  ErrP4 = 1; P4I = 0.5;
  While[ErrP2 >= 0.00; P20 = P20I[E0eI, rhoeI, mue2I, P2I];
    ErrP2 = Abs[P2I - P20]; P2I = P20];
  While[ErrP4 >= 0.001; P40 = P40I[E0eI, rhoeI, mue2I, P2I];
    ErrP4 = Abs[P4I - P40]; P4I = P40];
  !La autodifusión dipolar se calcula mediante
  Tabla21 = Append[Tabla21, {E0eI, 1 + (5/14)P2I + (8/7)P4I}]]
```

◇) Programa utilizado: *cuadrapolo.nb*

Al realizar el análisis para partículas cuadrapolares, usamos un potencial externo adimensional dado por la ecuación (ecuación 2.10).

$$\Phi_{TQ}[E_{0Q}^*, \rho^*, \Theta^{*2}, P_2, P_4, \theta] = \frac{1}{2}E_{0Q}^* \cos^2(\theta) - \frac{4}{3}\pi\rho^*\Theta^{*2}\left(1 + \frac{20}{49}P_2 \cdot LegendreP[2, Cos(\theta)] + \right.$$

$$\left. \frac{1}{49}P_4 \cdot LegendreP[4, Cos(\theta)]\right)$$

Es necesario utilizar una constante de normalización para que las probabilidades estén acotadas en un intervalo $[0,1]$.

$$CD[E_{0Q}^*, \rho^*, \Theta^{*2}, P_2, P_4] = 1/NIntegrate[2\pi \cdot Exp[-\Phi_{TQ}[E_{0Q}^*, \rho^*, \Theta^{*2}, P_2, P_4, \theta]] \times$$

$$\sin(\theta), \{\theta, 0, \pi\}]$$

Para hallar los parámetros de orden es necesario utilizar un método recursivo:

$$\sum_{i=1}^n CPi0[E_{0Q}^*, \rho^*, \Theta^{*2}, P_2, P_4] = 2\pi CD[E_{0Q}^*, \rho^*, \Theta^{*2}, P_2, P_4] \times$$

$$NIntegrate[Exp[-\Phi_{TQ}[E_{0Q}^*, \rho^*, \Theta^{*2}, P_2, P_4, \theta]] \sin(\theta) \cdot LegendreP[i, Cos\theta], \{\theta, 0, \pi\}]$$

Para poder compilar el código es necesario declarar los valores para las constantes:
 $\rho^*=0.005$, $\Theta^{*2}=0.4$



```
For[j = 1, j <= 50, j = j + 1, EEI = j/1;
  ErrP1 = 1; ErrP2 = 1; ErrP4 = 1;
  P1I = 0.5; P2I = 0.5; P4I = 0.5;
  While[ErrP1 >= 0.001,
  While[ErrP2 >= 0.001,
  While[ErrP4 >= 0.001,
    P40 = EcIP4[EEI, rhoEI, thE2I, P2I, P4I];
    ErrP4 = Abs[P4I - P40]; P4I = P40];
    P20 = EcIP2[EEI, rhoEI, thE2I, P2I, P4I];
    ErrP2 = Abs[P2I - P20]; P2I = P20];
    P10 = EcIP1[EEI, rhoEI, thE2I, P2I, P4I];
    ErrP1 = Abs[P1I - P10]; P1I = P10];
  Tabla1 = Append[Tabla1, {EEI, P1I}];
  Tabla2 = Append[Tabla2, {EEI, P2I}];
  Tabla4 = Append[Tabla4, {EEI, P4I}];
  !La autodifusión se calcula mediante el siguiente código
  Tabla24 = Append[Tabla24, {EEI, 1 + (5/14)P2I + (8/7)P4I}]]
```

Apéndice B

Código desarrollado para describir la dinámica del movimiento traslacional del centro de masa y para el vector de orientación de las partículas dipolares en presencia de un campo eléctrico externo homogéneo.

```
program Movimiento de partículas Coloidales Trasl & Rot
implicit double precision(a-h,o-z)
parameter(nmax=2000)
integer iesp(nmax)
real*8 rx(nmax),ry(nmax),rz(nmax)
real*8 vx(nmax),vy(nmax),vz(nmax)
real*8 fx(nmax),fy(nmax),fz(nmax)
real*8 dx(nmax),dy(nmax),dz(nmax)
real*8 ox(nmax),oy(nmax),oz(nmax)
real*8 oxr(nmax),oyr(nmax),ozr(nmax)
real*8 dip(nmax),amasa(nmax)
real*8 onorma(nmax),dt,ra,norma(nmax)
character*1 cc

open(88,file='datos.dat')
rewind (88)

!Se llaman los parámetros en la dinámica 'paramTyR.dat'
call param(nmax,np,dip,amasa,dif0,campo)
write(6,*)'numero_de_particulas',np
write(6,*)'coeficiente_de_autodif_trasl_dif0_',dif0
write(6,*)'intensidad_de_campo_',campo
!Coeficiente de difusion rotacional
difr0 = 3.0d0*dif0
write(6,*)'coeficiente_de_autodif_rotac_difr0',difr0
write(6,*) 'part_dipolo_masa'

!Se importa configuración inicial generada en: 'config0.f'
call configuracioninicial(nmax,n,boxx,boxy,boxz,rx,ry,rz,
& vx,vy,vz,ox,oy,oz)
```



```
write(6,*) 'numero_de_particulas_en_1particula0.dat',n
write(6,*) 'lados_de_la_celda',boxx,boxy,boxz
write(6,*) 'norma_de_la_orientacion_inicial'

call norma(nmax,n,ox,oy,oz,onorma)
call paramdb(npasos,dt,nmovie)
call fuerzas(nmax,n,campo,rx,ry,rz,fx,fy,fz)

!Se realiza la dinamica por npasos
do ipaso=1,npasos
  if(ipaso.eq.1) call gro(ipaso,nmax,n,rx,ry,rz,boxx,boxy,
& boxz, iesz)

call posiciones(nmax,n,amasa,dt,rx,ry,rz,fx,fy,fz,dx,
& dy,dz,dif0)
call orientacionaleatoria(nmax,n,dt,oxr,oyr,ozr,ox,oy,oz,
& campo,difr0,normaf)

!En la dinámica deben entrar variables aleatorias
!para calcular las orientaciones aleatorias
!al igual que los desplazamientos aleatorios
!Estas variables deben seguir una distribucion gaussiana
!con media cero y varianza 2(D_r)(delta t)

subroutine param(nmax,np,dip,amasa,dif0,campo)
implicit double precision (a-h,o-z)
  real*8 dip(nmax),amasa(nmax)
  character*30 name

write(6,*) 'datos_de_las_particulas'
open(11,file='paramTyR.dat')

rewind 11
read(11,*) np
read(11,*) dipolo
read(11,*) dif0
read(11,*) xmasa
read(11,*) campo

do i=1,np
  dip(i)=dipolo
  amasa(i)=xmasa
enddo
```



```

close (11)
return
end

!La configuración inicial se genera con config0.f
subroutine configuracioninicial(nmax,n,boxx,boxy,boxz,
& rx,ry,rz,vx,vy,vz,ox,oy,oz)
implicit double precision (a-h,o-z)
real*8 rx(nmax),ry(nmax),rz(nmax)
real*8 vx(nmax),vy(nmax),vz(nmax)
real*8 ox(nmax),oy(nmax),oz(nmax)
character*30 name

write(6,*) 'nombre_del_archivo_de_entrada:1particula0.dat'
read(5,'(A)') name
open(12,file=name)

rewind 12
read(12,*) n
read(12,*) boxx,boxy,boxz

do i=1,n
    read(12,*) j,rx(i),ry(i),rz(i),vx(i),vy(i),vz(i),
&    ox(i),oy(i),oz(i)
enddo

close (12)
return
end

!Esta subrutina se encarga de los pasos de integración
subroutine paramdb(npasos,dt)
implicit double precision (a-h,o-z)
character*30 namedb

write(6,*) 'archivo_con_parametros_de_DB:db.dat'
read(5,'(A)') namedb

open(13,file=namedb)
read(13,*) npasos
write(6,*) 'numero_de_pasos_',npasos
read(13,*) dt
write(6,*) 'paso_de_integracion=',npasos
close (13)
return

```



```
end

subroutine fuerzas(nmax,n,campo,rx,ry,rz,fx,fy,fz)
implicit double precision (a-h,o-z)           !Se calcula
real*8 rx(nmax),ry(nmax),rz(nmax)            !la interacción
real*8 fx(nmax),fy(nmax),fz(nmax)            !campo-partícula

fact = campo

do i=1,n
  r = dsqrt(rx(i)**2 + ry(i)**2 + rz(i)**2)
  rinv = 1.0d0/r
  r3 = r**3
  fx(i) = fact*(-rx(i)*rz(i)/r3)              !Se debe evitar colocar
  fy(i) = fact*(-ry(i)*rz(i)/r3)              !partículas en el origen
  fz(i) = fact*(rinv - rz(i)*rz(i)/r3)        !ya que la interacción
enddo                                          !campo-partícula diverge

return
end

!Dinámica Traslacional para la partícula coloidal
subroutine posiciones(nmax,n,amasa,dt,rx,ry,rz,fx,fy,fz,
&dx,dy,dz,dif0)
implicit double precision (a-h,o-z)
integer is
real*8 rx(nmax),ry(nmax),rz(nmax)
real*8 fx(nmax),fy(nmax),fz(nmax)
real*8 dx(nmax),dy(nmax),dz(nmax)
real*8 gx(nmax),gy(nmax),gz(nmax)
real*8 dxr(nmax),dyr(nmax),dZR(nmax)
real*8 amasa(nmax)

do i=1,n
  dx(i) = 0.0d0
  dy(i) = 0.0d0
  dz(i) = 0.0d0
enddo

do i=1,n
  call azarg(is,gx(i))
  call azarg(is,gy(i))
  call azarg(is,gz(i))
```




```

!Desplazamientos aleatorios en sus respectivos ejes
  dxr(i) = gx(i)*dsqrt(2.0d0*dif0*dt)
  dyr(i) = gy(i)*dsqrt(2.0d0*dif0*dt)
  dzr(i) = gz(i)*dsqrt(2.0d0*dif0*dt)

!La dinámica de Langevin-t suma cada contribución
  rx(i) = rx(i) + dt*dif0*fx(i)/amasa(i) + dxr(i)
  ry(i) = ry(i) + dt*dif0*fy(i)/amasa(i) + dyr(i)
  rz(i) = rz(i) + dt*dif0*fz(i)/amasa(i) + dzr(i)
return
end

!Subrutina que asigna número de partícula y posiciones
subroutine gro(ipaso,nmax,n,rx,ry,rz,boxx,boxy,boxz,iesp)
implicit double precision(a-h,o-z)
integer iesp(nmax)
real*8 rx(nmax),ry(nmax),rz(nmax), sr
character*5 resid_name,symbol

sr = 1.0d0
resid_name = 'SOL'

write(88,*) 'CONFIGURACION', ipaso
write(88,*) n

do i=1,n
  if(i.eq.1) symbol = '0'
  write(88,10) i,resid_name,symbol,i,
& rx(i)*sr,ry(i)*sr,rz(i)*sr
  if(i.eq.1) write(39,'(I5,3F8.3)')ipaso,rx(i),ry(i),rz(i)
  write(88,*) rx(i),ry(i),rz(i)
enddo

write(88,*) rx(i),ry(i),rz(i)
10  format(I5,2A5,I5,3F8.3)
return
end

subroutine norma(nmax,n,ox,oy,oz,onorma) !subrutina para
implicit double precision(a-h,o-z) !verificar norma unitaria
real*8 ox(nmax),oy(nmax),oz(nmax)
real*8 onorma(nmax)

do i=1,n

```

```
onorma(i)=dsqrt(ox(i)**2 + oy(i)**2 + oz(i)**2)
enddo

return
end

!Dinámica Orietacional para la partícula coloidal
subroutine orientacionaleatoria(nmax,n,dt,oxr,oyr,ozr,
& ox,oy,oz,campo,difr0,normaf)
implicit double precision (a-h,o-z)
integer is
real*8 gxr(nmax),gyr(nmax),gxr(nmax)
real*8 oxr(nmax),oyr(nmax),ozr(nmax)
real*8 normarandom(nmax)
real*8 ox(nmax),oy(nmax),oz(nmax)
real*8 normaf(nmax)
character*1 cc

!Se verifica que los valores generados aleatoriamente
!para las orientaciones cambien y que su norma sea 1
do i=1,n
  call azarg(is,gxr(i))
  call azarg(is,gyr(i))
  call azarg(is,gzr(i))

  oxr(i) = gxr(i)*dsqrt(2.0d0*difr0*dt)
  oyr(i) = gyr(i)*dsqrt(2.0d0*difr0*dt)
  ozr(i) = gzr(i)*dsqrt(2.0d0*difr0*dt)
  normarandom(i) = dsqrt(oxr(i)**2 + oyr(i)**2 + ozr(i)**2)

  oxr(i) = oxr(i)/normarandom(i)
  oyr(i) = oyr(i)/normarandom(i)
  ozr(i) = ozr(i)/normarandom(i)
  normarandom(i) = dsqrt(oxr(i)**2 + oyr(i)**2 + ozr(i)**2)

!La dinámica de Langevin-o suma cada contribución
  factor = campo*difr0
  ox(i) = ox(i) + oxr(i) + factor*dt*(-ox(i)*oz(i))
  oy(i) = oy(i) + oyr(i) + factor*dt*(-oy(i)*oz(i))
  oz(i) = oz(i) + ozr(i) + factor*dt*( ox(i)**2 + oy(i)**2)
  normaf(i) = dsqrt(ox(i)**2 + oy(i)**2 + oz(i)**2)
enddo

!Las orientaciones son normalizadas nuevamente
```



```

do i=1,n
    ox(i) = ox(i)/normaf(i)
    oy(i) = oy(i)/normaf(i)
    oz(i) = oz(i)/normaf(i)
    normaf(i) = dsqrt(ox(i)**2 + oy(i)**2 + oz(i)**2)
enddo

!Guardamos las orientaciones asociadas a la i-ésima partícula
do i=1,n
    if(i.eq.1) then
        write(6,*)i,cc,ox(i),cc,oy(i),cc,oz(i),cc
    endif
enddo

return
end

```

Estas líneas de código nos generan las posiciones y orientaciones de las partículas coloidales dipolares a cada instante de tiempo $t + \delta t$, para poder hacer una visualización de los datos es necesario importarlos a la consola de Visual Python, en donde

```

#!/usr/bin/env python
!#read xyz coordinate file
import visual as vs
import numpy as np

filet1 = "datos1t.dat"
fileo1 = "datos1o.dat"

!Pide número de partículas y pasos en dinamica
nparti= raw_input("numero_de_particulas_en_paramTyR.dat:")
npart= int(nparti)
lectura = raw_input("pasos_en_dinamica_db.dat:")
pasos= int(lectura)

vel_fotogramas=10    !Velocidad de lectura de datos

Definimos ejes z,y,x
ejez=vs.arrow(pos=(-3,-3,-3),axis=(0,0, 1), color=vs.color.blue)
ejey=vs.arrow(pos=(-3,-3,-3),axis=(0,1,0), color=vs.color.green)
ejex= vs.arrow(pos=(-3,-3,-3),axis=(1,0,0), color=vs.color.red)

!Este código se implementa para la primera partícula
coordinatest1 = []
rx1=[]

```

```
ry1=[]
rz1=[]
xyz = open(filet1)
title = xyz.readline()
for line in xyz:
    x,y,z = line.split()
    coordinatest1.append([float(x), float(y), float(z)])
    rx1.append(x)
    ry1.append(y)
    rz1.append(z)
xyz.close()
```

```
coordinateso1 = []
ox1=[]
oy1=[]
oz1=[]
xyz = open(fileo1)
title = xyz.readline()
for line in xyz:
    x,y,z = line.split()
    coordinateso1.append([float(x), float(y), float(z)])
    ox1.append(x)
    oy1.append(y)
    oz1.append(z)
xyz.close()
```

**!Se dan atributos de la partícula esférica como radio y color
!así como su vector de orientación, dimensiones y color**

```
bola1=vs.sphere(pos=(float(rx1[0]),float(ry1[0]),
float(rz1[0])),radius=0.35,color=vs.color.blue)
flecha1=vs.arrow(pos = (float(rx1[0]),float(ry1[0]),
float(rz1[0])),axis=(0.25,0.25,0.25),color=vs.color.yellow)
```

```
for i in range(0,pasos,1):
    bola1.pos=(float(rx1[i]),float(ry1[i]),float(rz1[i]))
    flecha1.pos=(float(rx1[i]),float(ry1[i]),float(rz1[i]))
    flecha1.axis=(float(ox1[i]),float(oy1[i]),float(oz1[i]))

    print(float(rx1[i]),float(ry1[i]),float(rz1[i]))
    vs.rate(vel_fotogramas)
```

!Se implementa para cada partícula en npart
scene.autoscale = False



Cada componenete $\delta r_{x,y,z}^G$ y $\delta u_{x,y,z}^G$ es escogida independientemente de una distribución Gaussiana con media cero y varianza $\langle \delta r_{i\alpha}^G \rangle = 2D_t\delta t, \langle \delta u_{i\alpha}^G \rangle = 2D_o\delta t$. [10]

```
!c-----
      SUBROUTINE AZARG( ISEED,XX )
!c-----
implicit double precision(a-h,o-z)
integer NN1, ISEED
real*8 PI,R,S,XX
PARAMETER (NN1=300)

!c  ESTA SUBROUTINA produce numeros al azar
!c  con DISTRIBUCION GAUSSIANA
!c  REF: Allen-Tildeley

PI=4.0d0*dATAN(1.0d0)
CALL RANDOM( ISEED,R)
CALL RANDOM( ISEED,S)
XX=dSQRT(-2.0d0*dLOG(1.0d0*R))*dCOS(2.0d0*PI*S)
RETURN
END

!c-----
!c PARA CALCULAR NUMEROS ALEATORIOS
!c-----
!      SUBROUTINE RANDOM( IDUM,RANDX )
!c-----

!c      ESTA SUBROUTINA CALCULA NUMEROS AL AZAR
!c      con distribucion uniforme, DADA LA SEMILLA IDUM
!c      REF: Computers in Physics, Vol. 6 #5
!c      sep-oct 1992, function ran2

implicit double precision(a-h,o-z)
INTEGER idum,im1,im2,imm1,ia1,ia2
INTEGER iq1,iq2,ir1,ir2,ntab,ndiv
real*8 am,eps,rnm,rndx
PARAMETER (IM1=2147483563, IM2=2147483399, AM=1.0D0/IM1
& ,IMM1=IM1-1, IA1=40014, IA2=40692, IQ1=53668
& ,IQ2=52774, IR1=12211, IR2=3791, NTAB=32
& ,NDIV=1+IMM1/NTAB, EPS=1.2d-7, RNM=1.0d0-EPS)

INTEGER idum2,j,k,IV(NTAB),iy
SAVE IV,IY,IDUM2
DATA IDUM2/123456789/, IV/NTAB*0/, IY/0/
```

```
IF(IDUM .LE. 0.0d0) THEN
  IDUM=MAX(-IDUM,1)
  IDUM2=IDUM

DO J=NTAB+8,1,-1
  K=IDUM/IQ1
  IDUM=IA1*(IDUM-K*IQ1)-K*IR1
  IF(IDUM .LT. 0.0d0) IDUM=IDUM+IM1
  IF(J.LE.NTAB) IV(J)=IDUM
ENDDO
IY=IV(1)
ENDIF

K=IDUM/IQ1
IDUM=IA1*(IDUM-K*IQ1)-K*IR1
IF(IDUM .LT. 0.0d0) IDUM=IDUM+IM1
K=IDUM2/IQ2
IDUM2=IA2*(IDUM2-K*IQ2)-K*IR2
IF(IDUM2 .LT. 0.0d0) IDUM2=IDUM2+IM2
J=1+IY/NDIV
IY=IV(J)-IDUM2
IV(J)=IDUM
IF(IY .LT. 1.0d0) IY=IY+IMM1
RANDX = MIN(AM*IY,RNMX)

RETURN
END

subroutine aleatorio(ra)
implicit double precision(a-h,o-z)
integer :: values(1:8), k
integer, dimension(:), allocatable :: seed
real(8) :: ra

call date_and_time(values=values)
call random_seed(size=k)
allocate(seed(1:k))
seed(:) = values(8)
call random_seed(put=seed)
call random_number(ra)
write(6,*)ra
return
end
```

Apéndice C

Parámetros	Valores
np	125 partículas
dip	momento dipolar con valor unitario
dif0	coeficiente de difusion traslacional de referenciaia del agua 0.0007
amasa	masa de la partícula con valor unitario
campo	intensidad de campo externo adimensional [0,10]
npasos	[5000-250,000] pasos para dinamica browniana
dt	0.05 paso de integracion

Bibliografía

- [1] Ecured.cu. (2017). Picómetro - EcuRed. [online] Recuperado de: <https://www.ecured.cu/Picómetro> [Consultado 4 Jul. 2017].
- [2] J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, 1a edición (Elsevier, Países Bajos, 2003).
- [3] R. Ramírez-Sánchez, H. Ruiz-Estrada, O. Alarcon-Waess, *Chemical Physics Letters*, 556 (2013) 320-324.
- [4] R. Ramírez-Sánchez, H. Ruiz-Estrada and O. Alarcón-Waess, *Rev. Mex. Fís.*, 58 (2012) 104.
- [5] R. Ramírez-Sánchez, *Propiedades orientacionales en cristales coloidales multipolares* (Tesis de doctorado), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, 2012.
- [6] E. Espíndola-Ramos, *Clasificación de fases nemáticas inducidas en coloides dipolares y cuadrupolares* (Tesis de licenciatura), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, 2014.
- [7] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2a edición (Clarendon Press, Gran Bretaña, 2003).
- [8] J. K. G. Dhont et al., *Lecture Notes of the 46th IFF Spring School* (Alemania, 2015).
- [9] A. Satoh, *Introduction to Practice of Molecular Simulation* (Elsevier, Japan, 2011).
- [10] M. P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [11] A. Einstein, *Investigations on The Theory of Brownian Movement*, (New York: Dover, 1956).