



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Relajación Rotacional de Coloides Esféricos Dipolares

Tesis presentada al

Posgrado en Ciencias Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de

**Maestra en Ciencias
(Física Aplicada)**

por

Estela Ramos Organillo

asesorada por

Dr. Olegario Alarcón Waess

Dra. Honorina Ruiz Estrada

Puebla Pue.
Enero 2011



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Relajación Rotacional de Coloides Esféricos Dipolares

Tesis presentada al

Posgrado en Ciencias Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de

**Maestra en Ciencias
(Física Aplicada)**

por

Estela Ramos Organillo

asesorada por

Dr. Olegario Alarcón Waess

Dra. Honorina Ruiz Estrada

Puebla Pue.
Enero 2011

Título: Relajación Rotacional de Coloides Esféricos Dipolares
Estudiante: ESTELA RAMOS ORGANILLO

COMITÉ

Dr. Juan Nieto Frausto
Presidente

Dr. Eladio Flores Mena
Secretario

Dra. Olga Leticia Fuchs Gómez
Vocal

Dr. José Luis Carrillo Estrada
Suplente

Dr. Olegario Alarcón Waess
Asesor

Dra. Honorina Ruiz Estrada
Asesor

Agradecimientos

Esta tesis esta dedicada con mucho amor a mis padres pilar fundamental en vida, por apoyarme en todos mis proyectos, por alentarme a seguir adelante y no flaquear ante una situación adversa.

A mis hermanos y hermanas por su cariño y por la confianza que tienen en mi para llevar acabo todas y cada una de la metas que me proponga. A Jorge M. M. por su amor, por su paciencia, por creer en mi, por apoyarme, por alentarme he impulsarme a realizar este trabajo de tesis.

A mis amigas y amigos que a lo largo de este proceso me han enseñado a trabajar muy duro para conseguir lo que uno se propone. A la Doctora Honorina y al Doctor Olegario, les doy las gracias por la paciencia que me han tenido en el desarrollo de este proyecto.

Resumen

En este trabajo teórico se presenta un estudio del proceso de relajación orientacional (que en este caso significa una transición de fase) de un estado ordenado a un estado isotrópico, de un sistema coloidal altamente diluido formado por partículas esféricas de igual diámetro con un dipolo puntual en su centro. Para analizar este proceso de relajación utilizamos el Auto Factor de Estructura Dinámico $\mathbf{F}^s(t)$, el cual nos da información de la correlación de las fluctuaciones en las orientaciones de las partículas a cualquier tiempo. Se sabe que \mathbf{F}^s para el caso estático se escribe en términos de los parámetros de orden, $\langle \mathcal{P}_2 \rangle$ y $\langle \mathcal{P}_4 \rangle$, [1]. En este trabajo de tesis se observará que $\mathbf{F}^s(t)$ también se puede escribir en términos de estos parámetros de orden y se dará la forma explícita de los mismos.

Los parámetros de orden antes mencionados están relacionados con la Función de Densidad de Probabilidad, (*pdf* por sus siglas en inglés), la cual nos da la probabilidad de encontrar a las partículas orientadas en una dirección, a un tiempo dado, y se obtiene de la ecuación de Smoluchowski [2]. Todo el análisis se desarrolla en lo que conocemos como régimen difusivo, en el cual las velocidades de las partículas ya no aparecen en las ecuaciones pues son constantes.

El cálculo de los parámetros de orden, la *pdf* y la $\mathbf{F}^s(t)$ son las contribuciones de este trabajo de tesis al estudio de proceso de relajación orientacional en sistemas coloidales dipolares.

Además, de la definición de parámetros de orden, podemos observar el comportamiento de los Coeficientes de Difusión rotacional dependientes del tiempo. Estos coeficientes dan información de la simetría del sistema que estamos tratando, en este caso observaremos la simetría dipolar, cuadrupolar y octopolar, asociados con los parámetros de orden 1, 2 y 4 del sistema coloidal mencionado y observaremos si la relajación rotacional o transición de fase nemático-isotrópico es difusiva a tiempos largos.

Índice general

Resumen	v
Introducción	xI
Técnicas Experimentales	xvII
1. Marco Teórico	1
1.1. Ecuación de Smoluchowski	1
2. Factor de Estructura Dinámico	3
2.1. Auto Factor de Estructura Dinámico para una partícula libre	4
2.2. Ecuación de Smoluchowski para una partícula libre	5
3. Cálculo de la Función de Distribución de Probabilidad para un sistema de partículas interactuantes	9
3.1. Coeficiente de Difusión Rotacional dependientes del tiempo	14
4. Resultados.	15
4.1. Auto Factor de Estructura Dinámico	15
4.2. Función de Densidad de Probabilidad	19
4.3. Coeficientes de Difusión Rotacional dependientes del tiempo	21
5. Conclusiones	25
III. Bibliografía	27

Índice de figuras

1.	Presentamos el Sistema coloidal formado por partículas esféricas dipolares. (a) Estado ordenado $t = 0$, (b) Estado isotrópico $t > 0$. Donde \hat{u}_i representa al vector de orientación del dipolo de la partícula i -ésima.	XI
2.	Representación de cadenas dipolares en hierro aplicando microscopía criogénica de electrones.	XII
3.	Representación de partículas dipolares en hierro aplicando un campo magnético. (a) Estado isotrópico, es decir, no hay campo. (b) Estado nemático, cuando aplicamos el campo.	XII
4.	Virus del tabaco. Este sistema puede ser modelado como rodillos duros. . .	XIII
5.	Globulos rojos de la sangre. Aun cuando su simetría es compleja se podría asemejar su forma a lo que se conoce como discóticos.	XIII
6.	Configuración de un sistema de moléculas esferocilíndricas duras, que simulan un cristal líquido, en las diferentes fases. Superior izquierda: <i>Isotrópica</i> . Superior derecha: <i>Nemática</i> . Inferior izquierda: Esméctica. Inferior derecha: Cristalina	XV
7.	Presentamos la geometría ligada al problema que analizaremos. En este caso los planos x y z son los planos dispersores. El ángulo (k_i, k_f) es el ángulo dispersor, y $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ es el vector dispersor que es antiparalelo al eje z . .	XVIII
8.	Presentamos cuatro pares de direcciones de polarización, comunmente usados en experimentos de dispersión de luz.	XIX
3.1.	Representación esquemática del caso de partículas interactuantes. Veremos el comportamiento que tiene la partícula 1 cuando interactua con otras. Como la interacción es a pares, nos fijamos en otra partícula, por ejemplo la 2.	10
4.1.	Representación de los parámetros de orden 2 y 4, para partícula libre en términos del coeficiente de difusión rotacional y del tiempo. En este caso los parámetros de orden comienzan en uno, ya que nosotros de alguna manera hemos inducido a que la partícula este totalmente alineada, no hay nada que afecte su comportamiento.	15
4.2.	Representación de los parámetros de orden 2 y 4 en términos del coeficiente de difusión rotacional y del tiempo, para partículas interactuantes. La interacción entre las partículas hace que el proceso de relajación rotacional antes que en el caso de partícula libre.	16

4.3.	Representación del Auto Factor de Estructura Dinámico, en términos del coeficiente de difusión rotacional y del tiempo, para partícula libre. Observamos que conforme transcurre el tiempo, la correlación en la orientación de la partícula dipolar, del estado nemático al isotrópico a $D_t t$ del orden de 0.3 tiende a uno.	17
4.4.	Representación gráfica de la variación del Auto Factor de Estructura Dinámico respecto del coeficiente de difusión rotacional y del tiempo, para partículas interactuantes. Como se puede observar la correlación en las fluctuaciones en la orientación de las partículas dipolares tiende a 1 para $D_r t = 1,23$, que es un orden de magnitud mayor al caso de partícula libre.	17
4.5.	Representación gráfica $\mathbf{F}^s(t)$ con respecto a $D_r t$. Comparamos dos casos: el de partícula libre y el de partículas interactuantes.	18
4.6.	Representación gráfica de la primera derivada del Factor de Estructura Dinámico auto respecto del coeficiente de difusión rotacional y del tiempo, para partículas interactuantes. El primer punto donde la derivada se hace cero es en $t^* = D_r t = 0,19$ y el otro punto es $t^* = D_r t = 1,23$	19
4.7.	Mostramos $P(t^*, \theta)$ vs θ . Para $t^* = 0,09$, $t^* = 0,19$ (punto máximo) y $t^* = 0,3$. Se observa que para $t^* = 0,19$ todavía podemos encontrar a las partículas orientadas en la dirección \hat{z} y muy poca probabilidad de encontrarlas en otra dirección.	20
4.8.	Representación gráfica de $P(t^*, \theta)$ vs θ , para t^* del orden de 1,23, que es el tiempo en el cual el sistema ha alcanzado su fase isotrópica.	20
4.9.	Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 1 respecto a t^* de partícula libre. Observamos que la difusión rotacional de la simetría dipolar es válida para todo tiempo.	21
4.10.	Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 1 respecto a t^* para partículas interactuantes. Este coeficiente lleva consigo la información de la simetría dipolar.	22
4.11.	Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 2 respecto a t^* para partícula libre. La difusión de la simetría cuadrupolar es válida para todo tiempo.	22
4.12.	Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 2 respecto a t^* . En este caso observamos un comportamiento lineal a tiempos cortos, mientras que para tiempos largos tiende a un valor asintótico.	23
4.13.	Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 4 respecto a t^* para partícula libre. La difusión rotacional de la simetría octopolar es válida para todo tiempo.	23
4.14.	Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 4 respecto a t^* . A diferencia de D_2^R el cambio de tiempos cortos a tiempos largos sucede mucho antes, teniendo un comportamiento lineal en ambos casos.	24

Introducción

El objetivo de este trabajo es estudiar la relajación orientacional, es decir la transición de fase, de un estado ordenado a un estado isotrópico de un sistema coloidal altamente diluido. Asumimos que el sistema está formado por partículas esféricas duras de igual diámetro σ , con un dipolo puntual en su centro de masa. Ver Figura 1.

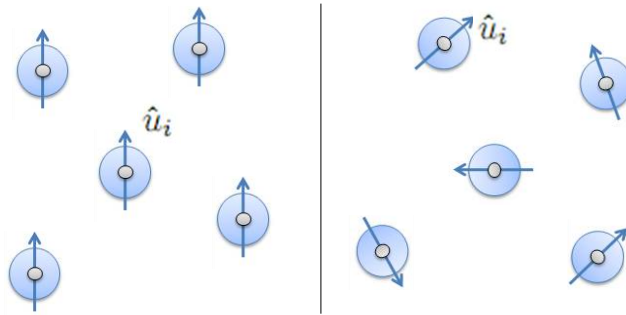


Figura 1: Presentamos el Sistema coloidal formado por partículas esféricas dipolares. (a) Estado ordenado $t = 0$, (b) Estado isotrópico $t > 0$. Donde \hat{u}_i representa al vector de orientación del dipolo de la partícula i -ésima.

Este tipo de transición se puede observar en los sistemas que se denominan Cristales Líquidos.

El estudio de la dinámica de relajación de un sistema coloidal de partículas no esféricas con interacciones ha sido estudiado por Jan K.G. Dhont [2], en particular para el caso de una suspensión coloidal de rodillos duros, y por O. Alarcón-Waess [1] para el caso estático en una suspensión coloidal multipolar.

El grupo del profesor Philipse en la Universidad de Utrecht, Holanda, ha estudiado el comportamiento de sistemas coloidales dipolares como los que hemos modelado en esta tesis. Estos investigadores realizan simulación [3] además de experimentos [4] aplicados a sistemas coloidales con interacciones magnéticas, como se muestran en las Figuras 2 y 3.

Como observamos de la Figura 3, cuando no hay agente externo que ocasione el alineamiento de las partículas estas se pueden observar en su estado isotrópico, mientras que al palicar el campo externo observamos que las partículas tienden a alinearse en una dirección privilegiada, fase nemática.

Debido a sus aplicaciones industriales y biomédicas, el estudio de los coloides ha cobra-

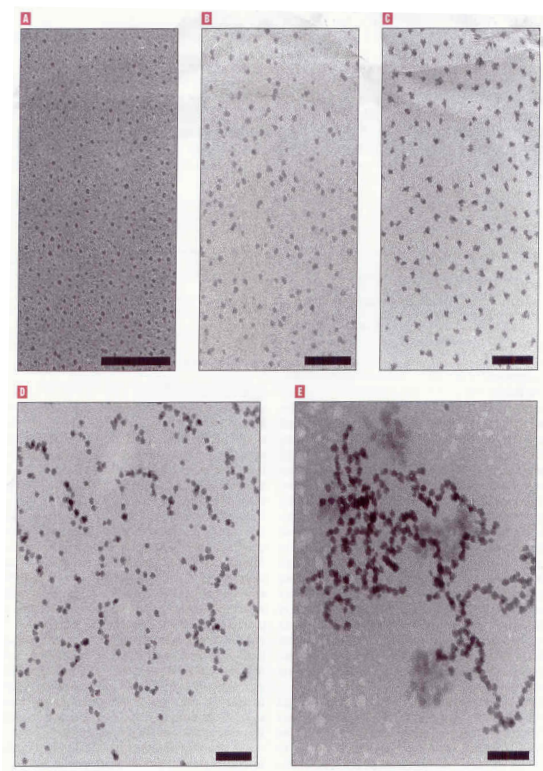


Figura 2: Representación de cadenas dipolares en hierro aplicando microscopía criogénica de electrones.

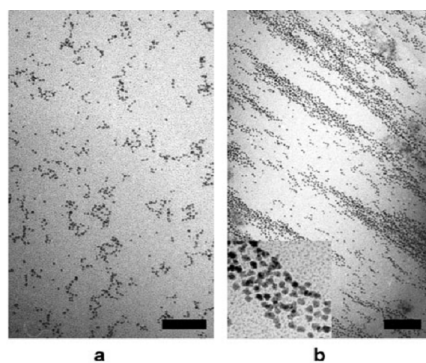


Figura 3: Representación de partículas dipolares en hierro aplicando un campo magnético. (a) Estado isotrópico, es decir, no hay campo. (b) Estado nemático, cuando aplicamos el campo.

do gran importancia dentro de la Fisicoquímica, de la Física Aplicada y en la industria. Así, numerosos grupos de investigación de todo el mundo se dedican al estudio de las propiedades de relajación, es decir, de transición de fase, de ordenamiento, ya sea en posiciones u orientaciones de las partículas, y de estabilidad tanto en ausencia como en presencia de

campos externos [5]. Además de que las propiedades de estos sistemas modelo se asemejan mucho a las de los sistemas atómicos y moleculares con la ventaja de ser más fáciles de manipular experimentalmente. Es decir, podemos modelar sistemas biológicos complejos en su forma como la de algunos virus, Figura 4, glóbulos rojos de la sangre, Figura 5, entre otros. Pues debido a que la apariencia de estos agentes se asemeja, en algunos casos, a bastones, obleas, esferas, discóticos, etc. El interés es observar el comportamiento de estos sistemas cuando son sometidos a un campo externo, como un gradiente de temperatura, de presión, o campo eléctrico, magnético, etc. De igual manera en forma auto (por si mismos), es decir cambiando el número de partículas y/o la interacción entre ellas.

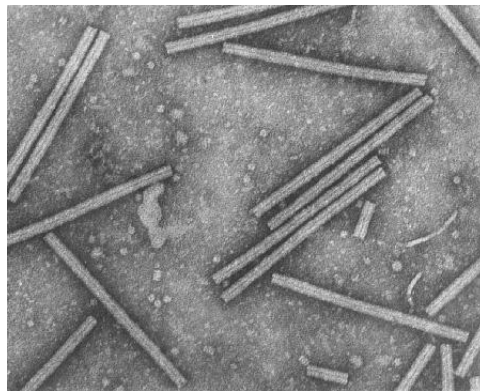


Figura 4: Virus del tabaco. Este sistema puede ser modelado como rodillos duros.

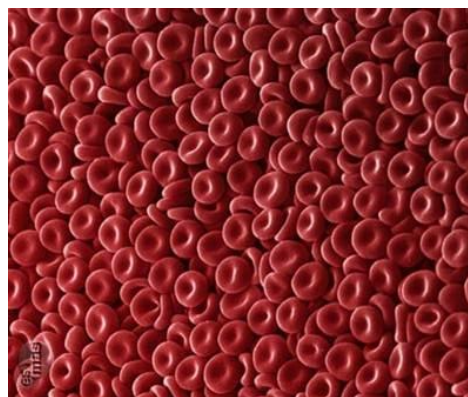


Figura 5: Globulos rojos de la sangre. Aun cuando su simetría es compleja se podría asemejar su forma a lo que se conoce como discóticos.

Una forma de estudiar los fenómenos de relajación, es sacar al sistema del equilibrio y observar la forma en que regresa a él. Este fenómeno puede ser analizado calculando el Factor de Estructura Dinámico $F(k, t)$ asociado a tal sistema, que nos da la correlación entre las fluctuaciones en las orientaciones de las partículas coloidales conforme transcurre el tiempo.

La importancia de esta cantidad es que puede ser medida en un experimento de dispersión

de luz polarizada [2].

Ya que hemos definido nuestro sistema, describamos brevemente los conceptos que hemos utilizado hasta el momento, es decir, veamos a que nos referimos con Sistemas Coloidales y Cristales Líquidos.

¿Que es un sistema coloidal?

Hemos modelado nuestro sistema como un sistema coloidal pero detellemos un poco este concepto.

Un coloide o suspensión coloidal es un sistema físico-químico formado por dos o más fases, principalmente éstas son: una continua, normalmente fluida, que juega el papel de solvente, en una solución, y otra dispersa en forma de partículas que se difunden en dicho medio, es decir el soluto; las partículas tienen dimensiones de $10nm - 10\mu m$. En una solución verdadera, el sistema consiste de una sola fase, y no hay superficie real de separación entre las partículas moleculares del soluto y del solvente. Pueden encontrarse coloides cuyos componentes se encuentran en otros estados de agregación. Algunos ejemplos de coloides son: pinturas, la leche, la sangre, el queso, algunos geles, etc. [6]

Cristales Líquidos

Se suele atribuir el descubrimiento de los cristales líquidos al botánico Friedrich Reinitzer, quien, en 1888 encontró una sustancia que parecía tener dos puntos de fusión [7]. Un año más tarde Otto Lehmann introdujo el problema con la descripción de un nuevo estado de la materia intermedio entre un líquido y un cristal, y en consecuencia la idea de que la fusión podría ocurrir en dos etapas, de este modo se abrió una nueva área de investigación: el estudio de cristales líquidos, estados intermedios entre líquidos y sólidos.

Dependiendo del tipo de cristal líquido, es posible, por ejemplo, que las moléculas tengan libertad de movimiento en un plano, pero no entre planos, o que tengan libertad de rotación, pero no de traslación [7].

Así pues, lo que lo hace diferente a un líquido ordinario, es que aunque las posiciones de las moléculas sean aleatorias, sus orientaciones pueden alinearse unas con otras en direcciones determinadas generando un patrón orientacional como en los sólidos.

Según como se ordenen dichas moléculas, se pueden clasificar los cristales líquidos. Tres de las fases más estudiadas son: la fase isotrópica, la nemática y la esméctica. Nosotros estamos interesados en la transición de fase del estado nemático al isotrópico [8]. En la fase nemática las moléculas están alineadas a lo largo de una cierta dirección preferencial; no así para la fase isotrópica, ya que las moléculas tienen libertad de movimiento y de orientación; y la esméctica que se caracteriza por tener orden en la orientación, y las moléculas forman capas bien definidas, con periodicidad unidimensional en dirección perpendicular a las capas, de tal manera que no se puedan trasladar en dirección perpendicular a las capas. Una representación esquemática de estas fases se presentan en la Figura 6, para moléculas esferocilíndricas duras, estas son moléculas en forma de cilindros pero en la parte superior e inferior del mismo tiene la forma de una semiesfera.

Ahora bien, teniendo una idea general de las características físicas del sistema a analizar, retomemos el problema a resolver. Como se mencionó, inicialmente el sistema esta

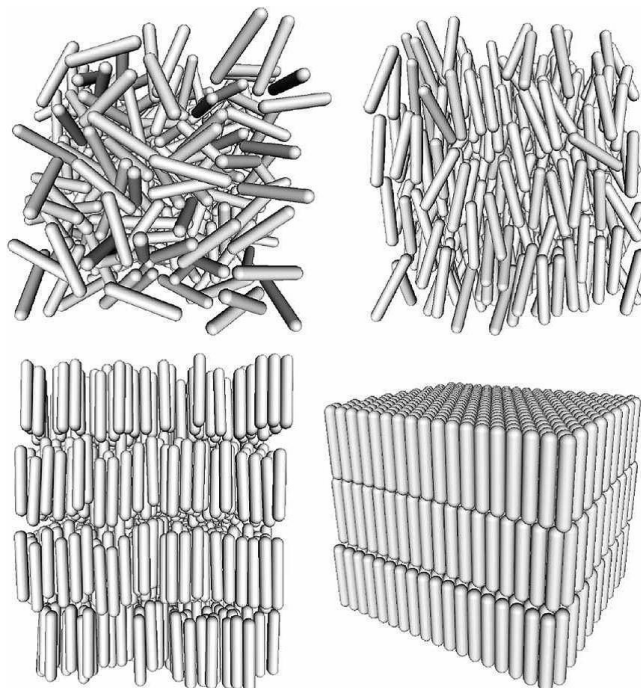


Figura 6: Configuración de un sistema de moléculas esferocilíndricas duras, que simulan un cristal líquido, en las diferentes fases. Superior izquierda: *Isotrópica*. Superior derecha: *Nemática*. Inferior izquierda: *Esméctica*. Inferior derecha: *Cristalina*

perfectamente alineado, esta alineación es atribuida a algún agente externo del cual no nos ocuparemos. Mediante algún mecanismo retiramos esta restricción de manera que el sistema tiende a relajarse a su estado isotrópico. Es importante detallar que sin la perturbación inicial que lo ordena el coloide se encuentra en su fase isotrópica. De este modo, una vez retirado este agente externo el coloide evolucionará hacia la fase isotrópica.

Para llevar a cabo este análisis necesitamos información sobre la *función de densidad de probabilidad*, pdf , de nuestro sistema, la cual nos dirá cual es la probabilidad de encontrar a las partículas orientadas en una cierta dirección, dado un tiempo. Con esta información determinamos el Factor de Estructura Dinámico $F(k, t)$ de una partícula, es decir $\mathbf{F}^s(t)$, esta cantidad será expresado en términos de los *parámetros de orden 2 y 4*. El análisis de $\mathbf{F}^s(t)$, nos dará información acerca del tiempo candidato en el cual se da la transición de fase del estado nemático al isotrópico. Usando la pdf de una partícula, mostramos que la transición nemático-isotrópico suce al tiempo obtenido del analisis de $\mathbf{F}^s(t)$. Para describir el proceso de relajación orientacional asumimos que la dinámica está dada por la ecuación de Smoluchowski [2] usando ésta para calcular la pdf . Por otro lado veamos la definición para los denominados parámetros de orden.

Parámetros de Orden

La característica más relevante de los parámetros de orden es que estos son cero si estamos analizando una fase isotrópica, y son diferentes de cero cuando hablamos de una fase ordenada, en particular nemática. El interés que tenemos sobre estos parámetros es que una discontinuidad en su comportamiento es el indicio de un cambio de fase, es decir, el cambio del estado nemático al isotrópico [9]. Sin embargo, no siempre sucede así. En este trabajo de tesis mostraremos como éstos nos permitirán buscar las condiciones para las cuales se da la transición mencionada, es decir nemática-isotrópica.

Los parámetros de orden son construidos en relación a un modelo molecular específico, ya que pueden dar una descripción microscópica del sistema, además de contener información de la simetría de la fase del sistema, ya que están relacionados con los denominados coeficientes de difusión rotacional dependientes del tiempo, que tienen que ver directamente con la simetría dipolar, cuadrupolar y octopolar prevaleciente en el sistema [10].

Una vez establecidos los conceptos que definen a nuestro sistema describamos el trabajo que se desarrollará en los siguientes Capítulos. Primero presentamos las Técnicas Experimentales que se utilizan para medir dos de las cantidades más relevantes de esta tesis, el $\mathbf{F}^s(t)$ y el parámetro de orden 2. Posteriormente en el Capítulo 1 se presenta el cálculo del Auto Factor de Estructura Dinámico para una partícula libre en términos de los parámetros de orden 2 y 4, expresión que será válida para el caso de partículas interactuantes, y la diferencia entre el caso de partícula libre y el de partículas interactuantes radica en la forma de la *pdf* y los parámetros de orden. En el Capítulo 2 se calcula la *pdf* y se da la expresión para los coeficientes de difusión rotacional dependientes del tiempo para partículas interactuantes. En el Capítulo 3 se presentan los resultados, es decir se analiza el comportamiento de $\mathbf{F}^s(t)$, para los parámetros de orden para ambos casos: partícula libre y para partículas interactuantes. Además de presentar para partículas interactuantes los coeficientes de difusión rotacional dependientes del tiempo 1, 2 y 4. Y finalizamos en el Capítulo 4 con las Conclusiones.

Técnicas Experimentales

El interés que tenemos por estudiar el proceso de relajación orientacional es que existe la posibilidad de verificar los resultados obtenidos de la teoría con el experimento. Por ejemplo se pueden medir por la técnica de Dispersión de Luz Polarizada al Auto Factor de Estructura Dinámico, $\mathbf{F}^s(t)$ [2], que como se verá posteriormente se puede escribir en términos de los parámetros de orden 2 y 4. Mientras que por técnica de birrefringencia podemos obtener al parámetro de orden 2 [5].

Por lo tanto es posible determinar experimentalmente a $\mathbf{F}^s(t)$ y al parámetro de orden 2, y por consiguiente calcular a la cantidad faltante de nuestro problema, es decir el parámetro de orden 4.

Describamos brevemente en que consiste la técnica de Dispersión de Luz [11]. Hay dos geometrías básicas para la técnica de dispersión, una puede ser usada en conexión con la teoría macroscópica de dispersión de luz y la otra si se requiere conexión con las teorías moleculares. La que a nosotros nos interesa es la que esta ligada con la teoría macroscópica de dispersión de luz. En primer lugar, los planos definidos por el vector de onda inicial k_i y final k_f son llamados planos dispersores. Es necesario definir la geometría de dispersión en relación al plano dispersor. Ver Figura 7.

Donde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$. A continuación se presentan cuatro posibles direcciones de polarización. Figura 8. Las componentes específicas de las fluctuaciones dieléctricas o de polarización son las responsables de cada componente espectral dadas por: ($\mathbf{q} = -q\hat{z}$)

$$\delta\varepsilon_{VV}(\mathbf{q}, t) = \delta\varepsilon_{YY}(\mathbf{q}, t) \quad (1)$$

$$\delta\varepsilon_{VH}(\mathbf{q}, t) = \delta\varepsilon_{YX}(\mathbf{q}, t) \sin \frac{\theta}{2} - \delta\varepsilon_{YZ}(\mathbf{q}, t) \cos \frac{\theta}{2} \quad (2)$$

$$\delta\varepsilon_{HV}(\mathbf{q}, t) = \delta\varepsilon_{XY}(\mathbf{q}, t) \sin \frac{\theta}{2} + \delta\varepsilon_{ZY}(\mathbf{q}, t) \cos \frac{\theta}{2} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_{HH}(\mathbf{q}, t) = & \delta\varepsilon_{XX}(\mathbf{q}, t) \sin^2 \frac{\theta}{2} - \delta\varepsilon_{ZZ}(\mathbf{q}, t) \cos^2 \frac{\theta}{2} \\ & + [\delta\varepsilon_{ZX}(\mathbf{q}, t) - \delta\varepsilon_{XZ}(\mathbf{q}, t)] \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (4)$$

Donde V corresponde a la dirección vertical y H a la Horizontal con respecto al plano dispersor. El caso que a nosotros nos interesa es cuando \hat{n}_i (o \hat{n}_0) y \hat{n}_f (o \hat{n}_s) son perpendiculares entre si, es decir el caso VV que en algunos casos se le conoce como componente *polarizada*, VH y HV son llamadas componentes *depolarizadas*. Usualmente $VH = HV$. Y HH es con gran frecuencia una combinación lineal de VV y de VH .

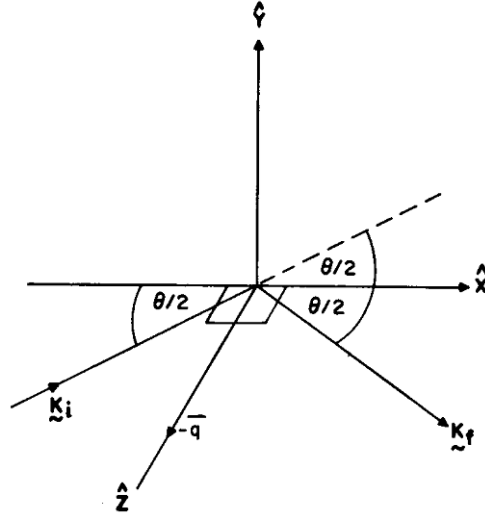


Figura 7: Presentamos la geometría ligada al problema que analizaremos. En este caso los planos x y z son los planos dispersores. El ángulo (k_i, k_f) es el ángulo dispersor, y $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ es el vector dispersor que es antiparalelo al eje z .

A continuación mostramos en que consiste la técnica de birrefringencia para el caso de rodillos duros aplicando para el alineamiento inicial un campo eléctrico o magnético [5]. Una buena estimación de la orientación de las partículas es la birrefringencia de la muestra que se analice, la cual es definida como la diferencia en el índice de refracción Δn en las diferentes direcciones. Si aplicamos un campo a la muestra en la dirección del eje z y colocamos un rayo de luz polarizado E^0 orientado a 45° respecto al eje z , en la dirección del eje x , las diferentes componentes del índice de refracción puede ser escrito como [12]:

$$(n_i^2 - 1)E_i^0 = 4\pi c \langle m_i^0 \rangle, \quad (5)$$

donde $i = x, y, z$. El índice de refracción es proporcional a la concentración de los rodillos c . m^0 es el momento dipolar inducido por el campo eléctrico y el rayo de luz, el cual esta dado por:

$$m^0 = \alpha^0 E^0, \quad (6)$$

en este caso α^0 es el tensor de polarización molecular con una frecuencia óptica debida a E^0 que en el laboratorio esta definido por el monitoreo del rayo. Si consideramos un rodillo podemos asumir que el tensor de polarización molecular $\alpha^{(0)}$ es simétricamente cilíndrico alrededor de un eje, así que $\alpha_{xx}^{(0)} = \alpha_{yy}^{(0)}$. Con esto asumimos que solo un ángulo es despreciable en la transformación, así que para un rodillo la dependencia es solo sobre el ángulo θ , medido entre el eje de simetría del rodillo y la dirección del campo. Luego el parámetro de medición Δn puede ser obtenido usando esta suposición en la ec. (5) y (6):

$$\begin{aligned} \Delta n &= n_z - n_x \simeq \frac{2\pi c}{n} \langle \alpha_{zz}^{(0)} - \alpha_{yy}^{(0)} \rangle \\ &= \frac{2\pi c}{n} \Delta \alpha_{opt} \langle \mathcal{P}_2(\theta) \rangle \\ &= \Delta n_{sat} \langle \mathcal{P}_2(\theta) \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

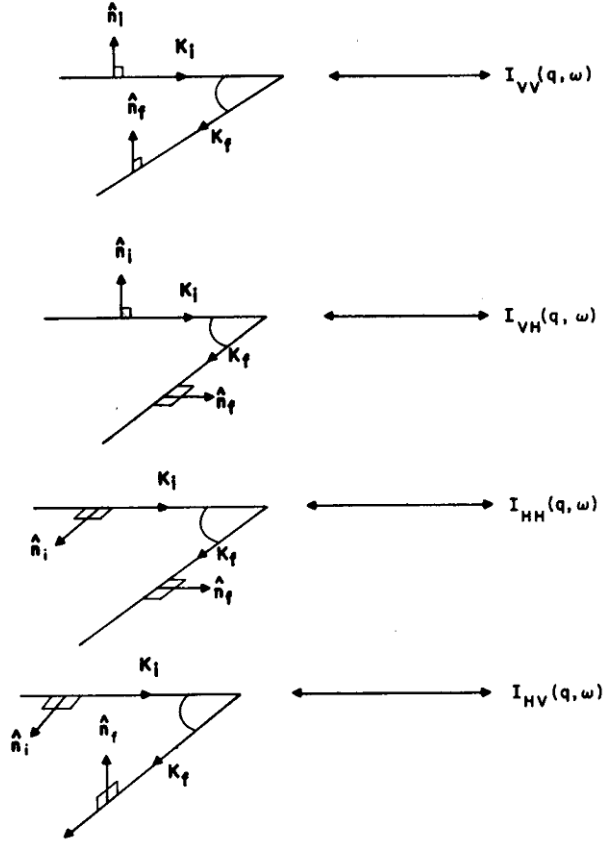


Figura 8: Presentamos cuatro pares de direcciones de polarización, comunmente usados en experimentos de dispersión de luz.

Δn depende de la anisotropía optica de un solo rodillo, y α_{opt} esta dado por:

$$\alpha_{opt} = \alpha'_{zz}(0) - \alpha'_{yy}(0). \quad (8)$$

Esta propiedad necesita ser determinada para cada sistema, cuando se esta interesado en el ordenamiento de los rodillos. Una forma de obtener esta cantidad es aumentar la concentración de rodillos alineados, esto es, que todos los rodillos sean paralelos y medir la birrefringencia Δn_{sat} .

Observamos que en la ec. (7) aparece el polinomio de Legendre 2. Ahora bien, la distribución requerida depende del potencial debido al campo aplicado, esto es,

$$P(\theta) = \frac{e^{(-V_{orient}(\theta)/k_B T)}}{\int_0^\pi e^{(-V_{orient}(\theta)/k_B T)} \sin \theta d\theta}. \quad (9)$$

Es claro que el campo aplicado induce una torca sobre los rodillos, causado por la acción del campo sobre la anisotropía de las propiedades de la molécula, esto es, mantiene o induce un momento dipolar eléctrico o magnético. En el caso de un campo eléctrico derivado de un potencial, la interacción del campo aplicado \mathbf{E}^e con el momento dipolar inducido \mathbf{m}^e

esta dado por:

$$\mathbf{m}^e = \mu + \alpha^e, \quad (10)$$

donde μ es el momento dipolar permanente y α^e es el tensor de polarización, pero ahora para el campo eléctrico aplicado E^e . Así que

$$\begin{aligned} V_{orient}^E(\theta) &= \mathbf{m}^e \cdot \mathbf{E}^e \\ &= -\mu E(t) \cos \theta - \frac{1}{2}(\alpha_1^e - \alpha_2^e)(E^e)^2(t) \cos^2 \theta \\ &\simeq -\frac{\Delta\alpha^e (E^e)^2(t)}{2} \cos^2 \theta. \end{aligned} \quad (11)$$

Nuevamente se asume que hay simetría cilíndrica así que $\Delta\alpha^e = \alpha_1^e - \alpha_2^e$. Conociendo el potencial que origina el ordenamiento, el parámetro de orden orientacional puede ser calculado usando (11) en (9).

El grado de ordenamiento del sistema depende de la proporción entre la energía térmica $k_B T$ y la energía orientacional y de ahí sobre la razón $\gamma = \frac{\Delta\alpha^e (E^e)^2(t)}{2k_B T}$.

Suponga que el campo se remueve (o apaga) en $t = 0$, el ensamble de rodillos ahora tiene un equilibrio orientacional $\langle \mathcal{P}_2(E_{t < 0}^e) \rangle$ el cual relaja a un valor de equilibrio $\mathcal{P}_2(t \rightarrow \infty)$ que coincide exactamente con la fluctuación $\delta\lambda$ en el promedio del ordenamiento orientacional en el parámetro de orden, y así

$$\langle \mathcal{P}_2(\theta) \rangle = \langle \mathcal{P}_2(E_{t < 0}^e) \rangle e^{(-6D_r^{eff} t)}. \quad (12)$$

Este resultado se consigue por que se muestra como la difusión rotacional puede ser obtenida removiendo el campo eléctrico aplicado y monitoreando o midiendo la birrefringencia.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Ecuación de Smoluchowski

La ecuación de Smoluchowski es una ecuación diferencial que modela la evolución temporal de las funciones de densidad de probabilidad (*pdf*) de las partículas Brownianas en la escala de tiempo difusiva. Esta ecuación se basa en la *Ecuación de Continuidad* [13] la cual está descrita por:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) = - \sum_{j=1}^N \left\{ \nabla_j \cdot [\vec{v}_j P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)] + \hat{R}_j \cdot [\vec{\Omega}_j P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)] \right\} = 0 \quad (1.1)$$

para el caso de N partículas y donde

$$\vec{v}_j = \vec{\omega}_j \times \vec{r}_j \quad (1.2)$$

$$\vec{\Omega}_j = \hat{u}_j \times \frac{d\hat{u}_j}{dt} \quad (1.3)$$

$$\nabla_j = \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \quad (1.4)$$

$$\hat{R}_j = \hat{u}_j \times \frac{\partial}{\partial \hat{u}_j} \quad (1.5)$$

considerando que \vec{r}_j es el vector de posición de la i -ésima partícula browniana, respecto de un sistema de referencia laboratorio, \hat{u}_j su orientación y $\vec{\omega}_j$ su velocidad angular. Para calcular la velocidad vamos a usar el regimen difusivo, en el cual las velocidad ya no cambian en el tiempo, es decir estan en estado estacionario. Así que usando la segunda Ley de Newton tenemos que para las posiciones:

$$0 = \vec{F}_j^h + \vec{F}_j^I + \vec{F}_j^{Br} \quad (1.6)$$

de igual manera para las orientaciones:

$$0 = \vec{\tau}_j^h + \vec{\tau}_j^I + \vec{\tau}_j^{Br} \quad (1.7)$$

donde hemos denotado por h a las interacciones hidrodinámicas, I a las directas y a Br a las Brownianas. Ahora bien para las interacciones directas tenemos que:

$$\vec{F}_j^I = -\nabla_j \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) \quad (1.8)$$

$$\vec{\tau}_j^I = -\hat{R}_j \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) \quad (1.9)$$

para las interacciones hidrodinámicas

$$\vec{F}_j^h = (\gamma_{\parallel} \hat{u}_j \hat{u}_j + \gamma_{\perp} [\mathbf{I} - \hat{u}_j \hat{u}_j]) \cdot \vec{v}_j \quad (1.10)$$

$$\vec{\tau}_j^h = -\gamma_r \vec{\Omega}_j \quad (1.11)$$

donde $\hat{u}_j \hat{u}_j$ representa un producto diádico, y para la fuerza y la torca browniana se tiene:

$$\vec{F}_j^{Br} = -k_B T \nabla_j \ln P \quad (1.12)$$

$$\vec{\tau}_j^{Br} = -k_B T \hat{R}_j \ln P \quad (1.13)$$

Esta expresión se deduce considerando que para un tiempo infinito, cuando la suspensión esta en equilibrio, la función de densidad de probabilidad P es proporcional a la exponencial de Boltzmann $e^{-\beta\Phi}$, y $\partial P / \partial t = 0$. Con esta información podemos conocer a las velocidades \vec{v}_j y $\vec{\Omega}_j$. Si consideramos que no tenemos interacciones hidrodinámicas, y nos fijamos solo en una partícula, se tiene que:

$$\hat{u} \hat{u} = \begin{pmatrix} u_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & u_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & u_z^2 \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

y su inversa es fácil de calcular. Por lo tanto despejando a \vec{v}_j y $\vec{\Omega}_j$ de (1.10) y de (1.11) y sabiendo que las ecuaciones (1.6) y (1.7) deben satisfacerse, encontramos que:

$$\vec{v}_j = \left(D_{\parallel} \hat{u}_j \hat{u}_j + D_{\perp} [\mathbf{I} - \hat{u}_j \hat{u}_j] \right) \cdot (-\beta \nabla_j \Phi + \beta \vec{F}_j^{Br}) \quad (1.15)$$

$$\vec{\Omega}_j = D_r (\beta \hat{R}_j \Phi + \beta \vec{\tau}_j^{Br}) \quad (1.16)$$

donde

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad ; \quad D_l = \frac{k_B T}{\gamma_l} \quad (\text{Stokes-Einstein})$$

con $l = \parallel, \perp, r$ y D_l es el coeficiente de difusión paralelo, perpendicular y rotacional respectivamente. Con estos resultados sustituimos en la expresión para la *pdf* (1.1) y encontramos que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) &= \sum_{j=1}^N \frac{3}{4} \bar{D} \nabla_j \cdot (\mathbf{I} + \hat{u}_j \hat{u}_j) \cdot [\nabla_j P + \beta P \nabla_j \Phi] \\ &\quad + D_r \hat{R}_j \cdot [\hat{R}_j P + \beta P \hat{R}_j \Phi] \end{aligned} \quad (1.17)$$

Esta es la forma general de la ecuación de Smoluchowski. Veremos en capítulos posteriores que esta ecuación depende del sistema a analizar, observaremos que para partícula libre la ecuación diferencial para la *pdf* es muy sencilla, mientras que para el caso de partículas interactuantes el álgebra para la *pdf* se complica un poco más.

Capítulo 2

Factor de Estructura Dinámico

De Dispersión Dinámica de Luz se sabe que hay tres Factores de Estructura [2] que tienen que ver con la parte isotrópica y la parte anisotrópica de la constante dieléctrica del sistema a tratar, y están definidos como:

$$F^{(i,i)}(k, t) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_0)^2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (2.1)$$

$$F^{(i,a)}(k, t) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_0)^2 \langle (\hat{n}_s \cdot [\hat{u}_i(0)\hat{u}_i(0) - \frac{1}{3}\mathbf{I}] \cdot \hat{n}_0) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \rangle \quad (2.2)$$

$$F^{(a,a)}(k, t) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle (\hat{n}_s \cdot [\hat{u}_i(0)\hat{u}_i(0) - \frac{1}{3}\mathbf{I}] \cdot \hat{n}_0) \cdot (\hat{n}_s \cdot [\hat{u}_i(t)\hat{u}_i(t) - \frac{1}{3}\mathbf{I}] \cdot \hat{n}_0) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \rangle \quad (2.3)$$

donde \hat{u}_i denota al vector de orientación de la partícula i -ésima, \hat{n}_0 y \hat{n}_s son vectores unitarios que me dan la dirección de polarización de la luz incidente y de la luz dispersada, respectivamente, que mide un detector. Uno de los casos más simples que podemos tener es cuando $\hat{n}_o \perp \hat{n}_s$, que es lo que observamos en un experimento de dispersión de luz polarizada y en el cual este trabajo de tesis es enfocado. Así que, considerando que los vectores de polarización, \hat{n}_0 y \hat{n}_s , son perpendiculares entre sí, la expresión del Factor de Estructura Dinámico que nos interesa es la parte correspondiente a $F^{(a,a)}(k, t)$, que en el resto del trabajo denotaremos solamente por $F(k, t)$.

El Factor de Estructura $F(k, t)$ nos da información de como relaja el sistema de un estado ordenado al estado isotrópico conforme pasa el tiempo, es decir, nos da la correlación entre las fluctuaciones en las orientaciones de las partículas como transcurre el tiempo, y esta representado por:

$$F(k, t) = \langle (\hat{n}_s \cdot \mathbf{Q}(\mathbf{t}) \cdot \hat{n}_o) (\hat{n}_s \cdot \mathbf{Q}^*(t=0) \cdot \hat{n}_o) \rangle \quad (2.4)$$

donde \hat{n}_0 y \hat{n}_s , son perpendiculares entre sí, este hecho puede ser corroborado por el experimento de dispersión de luz polarizada [2]. Además

$$\mathbf{Q}(\mathbf{t}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N (\hat{u}_i(t)\hat{u}_i(t) - \frac{1}{3}\mathbf{I}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (2.5)$$

CAPÍTULO 2. FACTOR DE ESTRUCTURA DINÁMICO

2.1. AUTO FACTOR DE ESTRUCTURA DINÁMICO PARA UNA PARTÍCULA LIBRE

es el *Tensor de Densidad de Orientación* que nos da información de las orientaciones de todos los dipolos a un tiempo dado t . A diferencia de la densidad de número, en este caso contamos con un término adicional, $\hat{u}_i(t)\hat{u}_i(t)$, que es un producto diático, pues ahora también se involucran las orientaciones de las partículas. Luego entonces, si sustituimos (2.5) en (2.4) obtenemos:

$$F(t) = \frac{1}{N} \left[\sum_i \langle (\hat{n}_s \cdot \hat{u}_i)^2 (\hat{n}_0 \cdot \hat{u}_i)^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle (\hat{n}_s \cdot \hat{u}_i)(\hat{n}_s \cdot \hat{u}_j)(\hat{n}_0 \cdot \hat{u}_i)(\hat{n}_0 \cdot \hat{u}_j) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \right] \quad (2.6)$$

El factor de estructura está formado por un término correspondiente a la parte auto y otro debida a la parte distinta, en este trabajo de tesis solo nos enfocaremos en la parte auto.

2.1. Auto Factor de Estructura Dinámico para una partícula libre

Para abordar nuestro problema, es necesario analizar el caso más simple, es decir partícula libre, el comportamiento de una sola partícula como si no sintiera la presencia de las demás. Este análisis será de gran ayuda para desarrollar el problema de considerar el efecto que tienen más partículas sobre ella, es decir, cuando consideramos que interactúan entre ellas a pares.

Consideremos que el sistema es altamente diluido y no tomamos en cuenta interacciones hidrodinámicas, por lo tanto podemos analizar el comportamiento de una sola partícula como sea mencionado. Si \hat{u}_1 es el vector de orientación de la partícula que estamos analizando, y la expresamos en coordenadas esféricas y elegimos a:

$$\begin{aligned} \hat{n}_0 &\longrightarrow \hat{z} \\ \hat{n}_s &\longrightarrow \hat{x} \end{aligned} \quad (2.7)$$

y los sustituimos en (2.6) encontramos que:

$$F^s(t) = \langle u_x^2 u_z^2 \rangle \quad (2.8)$$

donde hemos denotado a $F^s(t)$ como el *Auto Factor de Estructura Dinámico Orientacional*. Cabe mencionar que se pueden elegir arbitrariamente los vectores \hat{n}_0 y \hat{n}_s , solo necesitamos que sean perpendiculares entre sí, pero por simplicidad en los cálculos nosotros los expresamos como (2.7).

Así que el problema se reduce a calcular (2.8), esto es, para calcular el promedio de la cantidad microscópica involucrada en la ecuación anterior se requiere conocer la Función de Distribución de Probabilidad de una partícula. Para conocer el promedio de alguna cantidad microscópica, para el caso en el que consideramos orientaciones y posiciones, se tiene que el promedio es:

$$\langle \dots \rangle = \int d\vec{r}^N d\hat{u}^N (\dots) P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)$$

CAPÍTULO 2. FACTOR DE ESTRUCTURA DINÁMICO
2.2. ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI PARA UNA PARTÍCULA LIBRE

donde N denota el número de partículas y $P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)$ es la *pdf* de N partículas dependiente del tiempo. Como el sistema es homogéneo en las posiciones, podemos integrar sobre todas ellas y también integrar sobre las orientaciones, salvo la orientación de la partícula de nuestro interés, es decir sobre $N - 1$ orientaciones, obtenemos el promedio de la cantidad microscópica en términos de la *pdf* de una partícula:

$$\langle \dots \rangle = \int d\hat{u}_1(\dots) P^0(\hat{u}_1, t) \quad (2.9)$$

donde el superíndice cero denota a la *pdf* de partícula libre. Ahora bien solo necesitamos calcular la $P^0(\hat{u}_1, t)$, para lo cual usamos el Formalismo de Smoluchowski.

2.2. Ecuación de Smoluchowski para una partícula libre

De manera general la ecuación de Smoluchowski es una ecuación de movimiento para las *funciones de densidad de probabilidad* de N cuerpos, que depende de las coordenadas de posición y orientación de las partículas Brownianas.

Para el caso de partículas no interactuantes la ecuación de Smoluchowski, esta dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} P^0(\vec{r}, \hat{u}_1, t) = L_s^0 P^0(\vec{r}, \hat{u}_1, t) \quad (2.10)$$

donde r es la posición de la partícula, \hat{u}_1 la orientación de la misma y L_s^0 el operador de Smoluchowski, representado por,

$$L_s^0(\dots) = \vec{D} \nabla_r^2(\dots) + D_r \hat{R}_1^2(\dots) + \Delta D \nabla_r \cdot [\hat{u}_1 \hat{u}_1 - \frac{1}{3} \mathbf{I}] \cdot \nabla_r(\dots) \quad (2.11)$$

donde, ∇_r es el operador gradiente, y \hat{R} es el operador de rotación. Note que $\hat{R}^2 = \hat{R} \cdot \hat{R} = (\hat{u} \times \nabla_{\hat{u}}) \cdot (\hat{u} \times \nabla_{\hat{u}})$. Como estamos suponiendo que nuestra partícula está modelada como una esfera dura, para partículas esféricas el último término de lado derecho de (2.11) es cero, además de que si integramos a la $P^0(\vec{r}, \hat{u}_1, t)$ respecto a r obtendremos que P^0 solo es función de \hat{u}_1 y de t , así que el primer término del lado derecho de la igualdad (2.11) también desaparece. Por lo tanto la ecuación (2.10) se reduce a:

$$\frac{\partial}{\partial t} P^0(\hat{u}_1, t) = D_r \hat{R}_1^2 P^0(\hat{u}_1, t) \quad (2.12)$$

Esta ecuación representa la evolución temporal de la función de densidad de probabilidad de un cuerpo, la cual proporciona la probabilidad de encontrar a una partícula con cierta orientación en algún instante de tiempo. Por otro lado, necesitamos que la condición inicial contenga la información de que en el instante $t = 0$ la partícula estaba orientada en la dirección \hat{z} , así que:

$$P^0(\hat{u}_1, t = 0) = \delta(\hat{u} - \hat{z}) \quad (2.13)$$

Para resolver la ecuación diferencial (2.12), proponemos la *pdf* como una solución en armónicos esféricos [14], esto es,

$$P^0(\hat{u}_1, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm}(t) Y_{lm}(\hat{u}_1) \quad (2.14)$$

CAPÍTULO 2. FACTOR DE ESTRUCTURA DINÁMICO
2.2. ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI PARA UNA PARTÍCULA LIBRE

con

$$Y_{lm}(\hat{u}_1) = \sqrt{\frac{2l+1}{4}} P_l(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (2.15)$$

donde los \mathcal{P}_l denotan a los polinomios de Legendre. Sutiluyendo (2.14) en la expresión (2.12), como los armónicos esféricos no dependen del tiempo solo de la orientación, y α_{lm} es función solo de t , al hacer esta sustitución nos quedará una ecuación diferencial con funciones solo dependientes del tiempo, esto es,

$$Y_{lm}(\hat{u}_1) \frac{d}{dt} \alpha_{lm}(t) = D_r \alpha_{lm}(t) \hat{R}_1^2 Y_{lm}(\hat{u}_1) \quad (2.16)$$

donde por sencillez en la notación, hemos omitido las sumatorias. Ahora bien, los Y_{lm} son eigenfunciones de \hat{R}_1^2 , con eigenvalor $-l(l+1)$, es decir,

$$\hat{R}_1^2 Y_{lm}(\hat{u}_1) = -l(l+1) Y_{lm}(\hat{u}_1) \quad (2.17)$$

utilizando este resultado, se encuentra que (2.16), se reduce a:

$$\frac{d}{dt} \alpha_{lm}(t) = -l(l+1) D_r \alpha_{lm}(t) \quad (2.18)$$

Que es una ecuación fácil de resolver, y la solución es de la forma:

$$\alpha_{lm}(t) = e^{-l(l+1)D_r t} \alpha_{lm}(0) \quad (2.19)$$

donde $\alpha_{lm}(0)$ es una constante de integración que se determina sutiluyendo (2.19) en la expresión para $P^0(\hat{u}_1, t)$ y se aplica la condición inicial (2.13). Lo que nos conduce a $\alpha_{lm}(0) = Y_{lm}(\hat{z})$. Determinado el valor de la constante, sutiluyendo en (2.19) y recopilando esta información en (2.14) se encuentra que,

$$P^0(\hat{u}_1, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-l(l+1)D_r t} Y_{lm}^*(\hat{z}) Y_{lm}(\hat{u}_1) \quad (2.20)$$

Obteniendo así la *Función de Distribución de Probabilidad de una partícula libre*.

Con este resultado ya podemos determinar el promedio de la cantidad microscópica requerida en (2.8). De esta manera, recabando la información de las ecuaciones (2.9) y (2.20) se encuentra que el Auto Factor de Estructura Dinámico (2.8) se puede expresar como:

$$F^s(t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-l(l+1)D_r t} Y_{lm}^*(\hat{z}) \oint d\hat{u}_1 u_x^2 u_z^2 Y_{lm}(\hat{u}_1) \quad (2.21)$$

pero si expresamos a \hat{u}_x y \hat{u}_z en coordenadas esféricas y sustituimos la forma explícita de los Y_{lm} , vamos a encontrar integrales de la siguiente forma:

$$\int_0^{2\pi} e^{im\varphi} d\varphi = 0 \quad \forall m \neq 0 \quad (2.22)$$

$$\int_0^{2\pi} e^{im\varphi} \cos^2 \varphi d\varphi = 0 \quad \forall m \neq 0 \quad (2.23)$$

$$(2.24)$$

CAPÍTULO 2. FACTOR DE ESTRUCTURA DINÁMICO
2.2. ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI PARA UNA PARTÍCULA LIBRE

de donde concluimos que de todos los valores posibles que puede tomar m el único valor diferente de cero que contribuye a la serie es cuando $m = 0$. Recordemos que los polinomios de Legendre son funciones de θ , luego entonces, bajo estas condiciones finalmente se encuentra que el Factor de Estructura Dinámico para la parte auto es:

$$F^s(t) = -\frac{8}{35} \langle \mathcal{P}_4 \cos^2 \varphi \rangle + \frac{2}{21} \langle \mathcal{P}_2 \cos^2 \varphi \rangle + \frac{2}{15} \langle \cos^2 \varphi \rangle \quad (2.25)$$

Como facilmente se puede demostrar, $\langle \cos^2 \varphi \rangle = 1/2$. Así pues, si sustituimos este valor en (2.25), y multiplicamos ambos miembros de la igualdad por 1/15, es decir la normalizamos, encontramos que:

$$\mathbf{F}^s(t) = 1 + \frac{5}{7} \langle \mathcal{P}_2 \rangle (t) - \frac{12}{7} \langle \mathcal{P}_4 \rangle (t) \quad (2.26)$$

que es idéntica al resultado obtenido para el caso estático [1] con la salvedad de que ahora depende del tiempo. Esta ecuación es de suma importancia, pues es válida de igual manera para el caso en el cual se estudia el comportamiento de una partícula, pero ahora considerando la presencia de más.

Ahora bien, para nuestro caso como tenemos simetría axial, dado que nuestras partículas son esféricas y a lo más estamos interesados en la fase nemática, la rotación alrededor del eje de simetría de la molécula puede depender solo del ángulo θ , medido entre la orientación del dipolo puntual de la partícula a un tiempo inicial y a un tiempo posterior. Donde $\langle \mathcal{P}_l \rangle$ de la ecuación (2.26) son los parámetros de orden definidos por

$$\langle \mathcal{P}_l \rangle = \int d\hat{u}_1 \mathcal{P}_l P^0(\hat{u}_1, t) \quad (2.27)$$

donde el P_l denota al l -ésimo polinomio de Legendre. Así que por definición tenemos que el promedio de los Polinomios de Legendre son lo que llamamos **Parámetros de Orden**. [9]

Luego entonces, para nuestro problema podemos identificar al parámetro de orden 2 y 4 como,

$$\langle \mathcal{P}_2 \rangle (t) = e^{-6D_r t} \quad (2.28)$$

$$\langle \mathcal{P}_4 \rangle (t) = e^{-20D_r t} \quad (2.29)$$

Ahora bien obteniendo la Función de Distribución de Probabilidad para una sola partícula (2.20) y escribiendo el Auto Factor de Estructura Dinámico Orientacional en términos de los parámetros de orden (2.26), podemos abordar el problema ahora considerando la interacción con las demás partículas, dada esta interacción a pares.

Capítulo 3

Cálculo de la Función de Distribución de Probabilidad para un sistema de partículas interactuantes

Como hemos visto, el Auto Factor de Estructura Dinámico quedo expresado en términos de los parámetros de orden segundo y cuarto (2.26), aplicado al comportamiento de una sola partícula. Sin embargo esta ecuación es válida también para el caso en el que las partículas interactúan entre sí, la diferencia radica en la expresión de la Función de Distribución de Probabilidad.

Así que ahora nos enfocaremos a contruir las expresiones para estas propiedades tomando en cuenta el procedimiento seguido en el caso de una partícula libre.

Como estamos analizamos un sistema de esferas duras con un dipolo puntual en su centro el potencial de interacción dipolar lineal $V^D(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)$ [15] está dado por:

$$V^D(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ \sum_{m_1 m_2 m} u^{112}(r) C(112; m_1 m_2 m) Y_{1m_1}^1 Y_{1m_2}^2 Y_{2m}^{*r} & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (3.1)$$

asumimos que la interacción es a pares, además de que,

$$\begin{aligned} Y_{1m_1}^1 &= Y_{1m_1}(\hat{u}_1) \\ Y_{1m_2}^2 &= Y_{1m_2}(\hat{u}_2) \\ Y_{2m}^{*r} &= Y_{2m}^*(\hat{u}_r) \\ u^{112}(r) &= -4\pi \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \frac{\mu^2}{r^3} \end{aligned} \quad (3.2)$$

sabiendo que μ es el momento dipolar intrínseco en cada partícula, r es la magnitud del vector de posición relativo entre la partícula con orientación \hat{u}_1 y la partícula con orientación \hat{u}_2 , tal como se muestra en la Figura 3.1, y los $C(112; m_1 m_2 m)$, son lo denominados coeficientes de Clebsch-Gordan [14].

Para el caso de partículas interactuantes la Ecuación de Smoluchowski toma la siguiente

**CAPÍTULO 3. CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE
PROBABILIDAD PARA UN SISTEMA DE PARTÍCULAS
INTERACTUANTES**

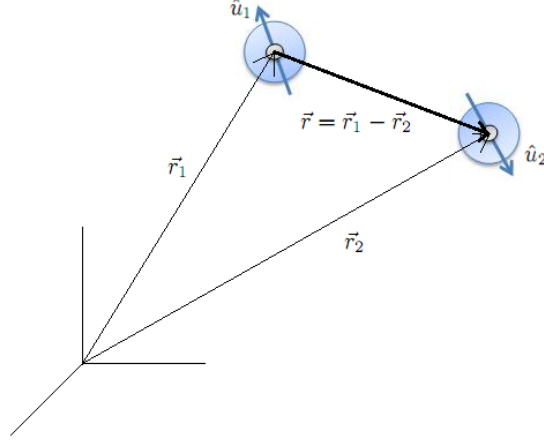


Figura 3.1: Representación esquemática del caso de partículas interactuantes. Veremos el comportamiento que tiene la partícula 1 cuando interactúa con otras. Como la interacción es a pares, nos fijamos en otra partícula, por ejemplo la 2.

forma [2]:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\hat{u}_1, t) = D_r \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1, t) - \bar{\rho} D_r \beta \hat{R}_1 P^0(\hat{u}_1, t) \cdot \oint d\hat{u}_2 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P^0(\hat{u}_2, t) \quad (3.3)$$

es claro que si comparamos esta ecuación con (2.12), observamos que ahora tenemos un término adicional que surge del hecho de analizar el problema de partículas interactuantes. El subíndice 1 en el operador de rotación indica que éste solo actúa sobre la orientación de la partícula uno. Si se realiza un procedimiento análogo al de partícula libre y proponiendo que la nueva contribución a la ecuación de Smoluchowski se escribe como una nueva serie en armónicos esféricos, podemos decir que:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \gamma_{lm}(t) Y_{lm}(\hat{u}_1) = \beta \hat{R}_1 P^0(\hat{u}_1, t) \cdot \oint d\hat{u}_2 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P^0(\hat{u}_2, t) \quad (3.4)$$

donde $\vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2)$ es la **torca** sobre la partícula 1 promediado sobre las coordenadas de posición de las partículas restantes. Este tipo de torca aparece como resultado de la suposición de que las coordenadas de posición están en equilibrio en cada instante de tiempo, esto es, asumiendo que durante la reorientación del sistema las coordenadas de posición adoptan rápidamente la nueva configuración orientacional, el tiempo que toma el proceso de relajación en la orientación es muy grande en comparación con el tiempo que toma al sistema reordenarse en las coordenadas de la posición.

Si multiplicamos ambos miembros de la igualdad (3.4) por $Y_{lm}^*(\hat{u}_1)$ e integramos sobre \hat{u}_1 , y usamos el hecho de que los armónicos esféricos cumplen con la condición de ortonormalización, del lado izquierdo de la igualdad solo nos quedará $\gamma_{lm}(t)$, y si a la expresión obtenida del lado derecho de la igualdad la podemos integrar por partes, encontramos que:

$$\gamma_{lm}(t) = -\beta \oint d\hat{u}_1 [\hat{R}_1 Y_{lm}^{1*}] \cdot P^0(\hat{u}_1, t) \oint d\hat{u}_2 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P^0(\hat{u}_2, t) \quad (3.5)$$

CAPÍTULO 3. CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD PARA UN SISTEMA DE PARTÍCULAS INTERACTUANTES

Luego entonces, retomando (3.3), proponemos que la forma de $P(\hat{u}_1, t)$ sea:

$$P(\hat{u}_1, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm}(t) Y_{lm}(\hat{u}_1) \quad (3.6)$$

Así que sustituyendo (3.4) y (3.6) en (3.3), la ecuación diferencial a resolver para determinar la Función de Distribución de Probabilidad de la partícula 1 que esta interactuando con la partícula 2 es:

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{u}_1) \frac{d}{dt} \alpha_{lm}(t) &= -D_r \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l l(l+1) Y_{lm}(\hat{u}_1) \alpha_{lm}(t) \\ &+ \bar{\rho} D_r \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{u}_1) \gamma_{lm}(t) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Recordando que los Y_{lm} son eigenfunciones de \hat{R}_1^2 , (2.17). O bien una forma equivalente a la ecuación anterior es:

$$\frac{d}{dt} \alpha_{lm}(t) + D_r l(l+1) \alpha_{lm}(t) = \bar{\rho} D_r \gamma_{lm}(t) \quad (3.8)$$

donde solo omitimo las sumatorias y los armónicos esféricos. Se sabe que una ecuación diferencial ordinaria de primer grado de la forma

$$y'(x) + ay(x) = b(x)$$

tiene como solución,

$$\phi = e^{-ax} \int_{x_0}^x e^{ax'} b(x') dx' + ce^{-ax}$$

Con esta información tenemos que la solución para (3.8) es

$$\alpha_{lm}(t) = \left[\int_0^t e^{-l(l+1)D_r(t-t')} \bar{\rho} D_r \gamma_{lm}(t') dt' \right] + C e^{-l(l+1)D_r t} \quad (3.9)$$

donde C es una constante de integración, que determinaremos con la condición inicial (2.13), aplicada a la función de probabilidad $P(\hat{u}_1, t)$. Así que, sustituyendo la ecuación (3.9) en (3.6), se tiene que

$$P(\hat{u}_1, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[\int_0^t e^{-l(l+1)D_r(t-t')} \bar{\rho} D_r \gamma_{lm}(t') dt' + C e^{-l(l+1)D_r t} \right] Y_{lm}(\hat{u}_1) \quad (3.10)$$

ahora nos fijamos en el instante en el que las partículas están orientadas en la misma dirección, es decir en $t = 0$ y aplicamos (2.13), lo que nos conduce a:

$$P(\hat{u}_1, t = 0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{u}_1) C = \delta(\hat{u}_1 - \hat{z}) \quad (3.11)$$

CAPÍTULO 3. CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD PARA UN SISTEMA DE PARTÍCULAS INTERACTUANTES

Considerando que la función δ cumple [2],

$$\delta(\hat{u} - \hat{u}') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{u}') Y_{lm}(\hat{u}) \quad (3.12)$$

Entonces de las dos últimas ecuaciones, (3.11) y (3.12), se concluye que

$$C = Y_{lm}^*(\hat{z}) \quad (3.13)$$

Con esta información la *Función de Distribución de Probabilidad* de una partícula dipolar para el sistema de partículas interactuantes, se reescribe como:

$$P(\hat{u}_1, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[\int_0^t e^{-l(l+1)D_r(t-t')} \bar{\rho} D_r \gamma_{lm}(t') dt' + Y_{lm}^*(\hat{z}) e^{-l(l+1)D_r t} \right] Y_{lm}(\hat{u}_1) \quad (3.14)$$

Es claro que para que $P(\hat{u}_1, t)$ quede totalmente determinada necesitamos las expresiones para las γ_{lm} , (3.5), y sustituirlas en (3.14), o bien, sustituir a las γ_{lm} en (3.9), determinar a las α_{lm} , y retomar (3.6).

Sea cualquiera de los dos caminos que utilizemos para determinar $P(\hat{u}_1, t)$, es necesario calcular las γ_{lm} . Para esto nos auxiliaremos de la expresión que se obtuvo para la Función de Distribución de Probabilidad en el caso de partícula libre (2.20), es decir utilizaremos las siguientes aproximaciones para $P^0(\hat{u}_1, t)$ y $P^0(\hat{u}_2, t)$:

$$P^0(\hat{u}_1, t) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^j e^{-j(j+1)D_r t} Y_{jk}^*(\hat{z}) Y_{jk}(\hat{u}_1) \quad (3.15)$$

$$P^0(\hat{u}_2, t) = \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{w=-s}^s e^{-s(s+1)D_r t} Y_{sw}^*(\hat{z}) Y_{sw}(\hat{u}_2) \quad (3.16)$$

ya que estamos considerando que el sistema está altamente diluido, solo nos quedaremos a orden lineal en la concentración. Por otro lado la forma de la torca es:

$$\begin{aligned} \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) &= - \int d\vec{r} [\hat{R}_1 V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)] e^{-\beta V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)} \\ &= - \int dr r^2 \oint d\hat{u}_r [\hat{R}_1 V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)] [1 - \beta V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) + \dots] \end{aligned} \quad (3.17)$$

En este caso $V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = V^D(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)$ es el potencial de interacción dipolar a pares dado por (3.1), sustituyendo éste en (3.17) y sabiendo como actúa el operador de rotación sobre los armónicos esféricos, y considerando la aproximación (3.16) e integrando sobre r de σ a ∞ , (pues hemos modelado al sistema como esferas duras de diámetro σ), encontramos que:

$$\vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = \frac{128}{135} \beta \mu^4 \left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^3 \sqrt{2} \left[(Y_{11}^1 + Y_{1-1}^1) \hat{i} - i(Y_{11}^1 + Y_{1-1}^1) \hat{j} \right] Y_{10}^1 Y_{10}^2 Y_{10}^2 \quad (3.18)$$

Ahora bien, sustituyendo la expresión que se encontró para la torca, (3.18), y tomando la aproximación para $P^0(\hat{u}_1, t)$, (3.15), se concluye que la ecuación que deben satisfacer las

**CAPÍTULO 3. CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE
PROBABILIDAD PARA UN SISTEMA DE PARTÍCULAS
INTERACTUANTES**

γ_{pq} es

$$\begin{aligned} \gamma_{pq}(t) &= \frac{64}{45} \sqrt{\frac{2}{15}} \pi^{5/2} \frac{\beta^2 \mu^4}{\sigma^3} \left[\frac{Y_{00}^*(\hat{z})}{\sqrt{4\pi}} + \frac{Y_{20}^*(\hat{z})}{\sqrt{5\pi}} e^{-6D_r t} \right] \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^j e^{-j(j+1)D_r t} . \\ & Y_{jk}^*(\hat{z}) \left\{ \sqrt{(p+q)(p-q+1)} \oint d\hat{u}_1 Y_{pq-1}^{*1} Y_{2-1}^1 Y_{jk}^1 \right. \\ & \left. + \sqrt{(p-q)(p+q+1)} \oint d\hat{u}_1 Y_{pq+1}^{*1} Y_{21}^1 Y_{jk}^1 \right\} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Usemos cantidades reducidas. Multipliquemos a (3.19) por $\frac{\sigma^3}{\sigma^3}$ encontramos que,

$$\begin{aligned} \gamma_{pq}(t) &= \frac{64}{45} \sqrt{\frac{2}{15}} \pi^{5/2} \mu^{*4} \sigma^3 \left[\frac{Y_{00}^*(\hat{z})}{\sqrt{4\pi}} + \frac{Y_{20}^*(\hat{z})}{\sqrt{5\pi}} e^{-6D_r t} \right] \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^j e^{-j(j+1)D_r t} . \\ & Y_{jk}^*(\hat{z}) \left\{ \sqrt{(p+q)(p-q+1)} \oint d\hat{u}_1 Y_{pq-1}^{*1} Y_{2-1}^1 Y_{jk}^1 \right. \\ & \left. + \sqrt{(p-q)(p+q+1)} \oint d\hat{u}_1 Y_{pq+1}^{*1} Y_{21}^1 Y_{jk}^1 \right\} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Es claro que, fijando un valor de p y q podemos encontrar los valores para cada una de las γ y así poderlas sustituir en la expresión para $P(\hat{u}_1, t)$, (3.14).

Se observa que (3.20) es una serie infinita, así que al desarrollarla fijo un valor de p y por consiguiente conozco los valores para q , pues q va desde $-p$ hasta p . Sin embargo, al desarrollar esta serie nos percatamos que las únicas γ_{pq} que contribuyen a la serie, es decir las diferentes de cero son las γ_{p0} , es decir cuando $q = 0$. Así que

$$P(\hat{u}_1, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[\int_0^t e^{-l(l+1)D_r(t-t')} \bar{\rho} D_r \gamma_{l0}(t') dt' + Y_{l0}^*(\hat{z}) e^{-l(l+1)D_r t} \right] Y_{l0}(\hat{u}_1) \quad (3.21)$$

Esta es la Función de Distribución de Probabilidad de una partícula coloidal dipolar, cuando ésta interactúa con otras idénticas a ella. Ahora solo nos falta construir la expresión para los parámetros de orden. Usando la definición (2.27), la propuesta de la *pdf*, (3.6), y la ecuación (3.21), se tiene que,

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{P}_2 \rangle (t) &= \int d\hat{u}_1 \mathcal{P}_2 P(\hat{u}_1, t) \\ &= \alpha_{20}(t) \int d\hat{u}_1 \mathcal{P}_2 Y_2(\hat{u}_1) \\ &= \alpha_{20}(t) \end{aligned} \quad (3.22)$$

donde solo aplicamos la forma explícita de \mathcal{P}_l y usando el hecho de que los armónicos esféricos cumplen con la condición de ortonormalización [14]. De manera similar se tiene que:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{P}_4 \rangle (t) &= \int d\hat{u}_1 \mathcal{P}_4 P(\hat{u}_1, t) \\ &= \alpha_{40}(t) \int d\hat{u}_1 \mathcal{P}_4 Y_4(\hat{u}_1) \\ &= \alpha_{40}(t) \end{aligned} \quad (3.23)$$

CAPÍTULO 3. CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD PARA UN SISTEMA DE PARTÍCULAS INTERACTUANTES

3.1. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN ROTACIONAL DEPENDIENTES DEL TIEMPO

De manera general, para obtener cualquiera de los parámetros de orden que nos interesen, podemos utilizar la siguiente expresión

$$\langle \mathcal{P}_l \rangle (t) = \int d\hat{u}_1 \mathcal{P}_l P(\hat{u}_1, t) = \alpha_{l0}(t) \quad (3.24)$$

Donde,

$$\alpha_{l0}(t) = \bar{\rho} D_r \int_0^t e^{-l(l+1)D_r(t-t')} \gamma_{l0}(t') dt' + Y_{l0}^*(\hat{z}) e^{-l(l+1)D_r t} \quad (3.25)$$

3.1. Coeficiente de Difusión Rotacional dependientes del tiempo

Nuestro sistema ha sido modelado por un sistema de partículas esféricas coloidales dipolares, con su correspondiente vector de orientación \hat{u}_i . El análisis del proceso de relajación se hace enfocando nuestra atención en las orientaciones. Observamos que el vector de orientación \hat{u}_i realiza un movimiento arbitrario sobre la una esfera unitaria, es decir se reorienta respecto de su orientación inicial, conforme pasa el tiempo.

Debido a que los parámetros de orden solo dependen del tiempo, encontramos una definición que nos permiten relacionarlos con los llamados *coeficientes de difusión rotacional dependientes del tiempo* [10], que involucran directamente a los parámetros de orden de la siguiente manera:

$$D_l^R = -\frac{1}{l(l+1)} \ln \langle \mathcal{P}_l \rangle \quad (3.26)$$

Así, que directamente del análisis antes desarrollado podemos ver que:

$$D_1^R(t^*) = -\frac{1}{2} \ln \langle \mathcal{P}_1 \rangle \quad (3.27)$$

$$D_2^R(t^*) = -\frac{1}{6} \ln \langle \mathcal{P}_2 \rangle \quad (3.28)$$

$$D_4^R(t^*) = -\frac{1}{20} \ln \langle \mathcal{P}_4 \rangle \quad (3.29)$$

Finalmente teniendo las expresiones para el Auto Factor de Estructura Dinámico, $\mathbf{F}^s(t)$, ecuación (2.26), la forma de la *Función de Distribución de Probabilidad* para el sistema de partículas interactuantes, ecuación (3.21), y la forma de los parámetros de orden, ecuaciones (3.22) y (3.23), podemos graficar su comportamiento y ver la información que nos dan del proceso de relajación que hemos analizado al igual que los correspondientes coeficientes de difusión rotacional dependientes del tiempo.

Capítulo 4

Resultados.

4.1. Auto Factor de Estructura Dinámico

Primero presentamos el comportamiento de los parámetros de orden. Es importante observar si hay alguna discontinuidad o no en ellos. En este caso no hay dicha discontinuidad ni para el caso de partícula libre ni para el de partículas interactuantes. Ver Figura 4.1 y 4.2. Lo único que nos garantizan este comportamiento es que hay una transición de fase, de nemático a isotrópico, pues para el estado nemático estos parámetros son diferentes de cero y cuando el sistema se va a su estado isotrópico tienden a cero, satisfaciendo la forma en que fueron definidos.

Obsérvese que cuando el sistema está en su fase nemática los parámetros de orden tienen

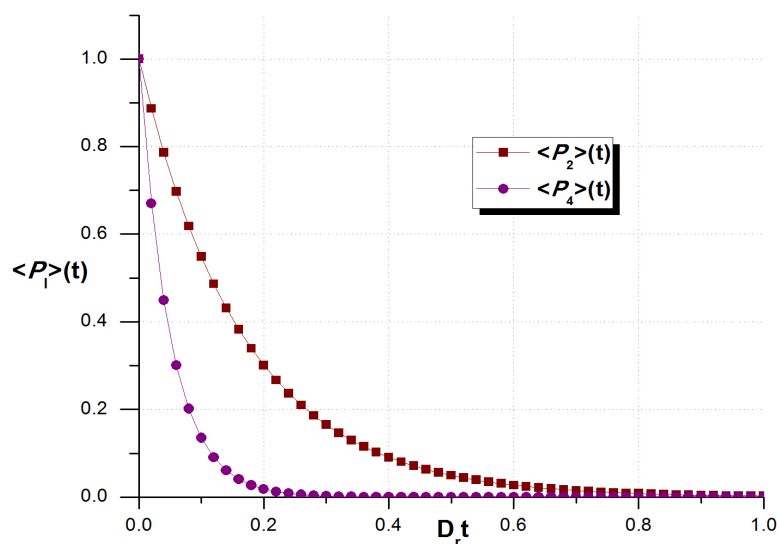


Figura 4.1: Representación de los parámetros de orden 2 y 4, para partícula libre en términos del coeficiente de difusión rotacional y del tiempo. En este caso los parámetros de orden comienzan en uno, ya que nosotros de alguna manera hemos inducido a que la partícula este totalmente alineada, no hay nada que afecte su comportamiento.

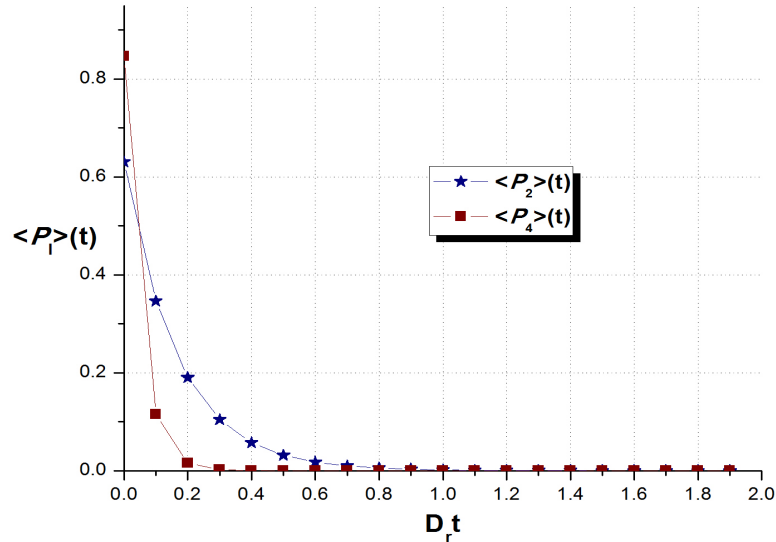


Figura 4.2: Representación de los parámetros de orden 2 y 4 en términos del coeficiente de difusión rotacional y del tiempo, para partículas interactuantes. La interacción entre las partículas hace que el proceso de relajación rotacional antes que en el caso de partícula libre.

su valor máximo, están indicando que tan ordenado está el sistema, que es la situación que inicialmente se considera.

Ahora bien ya que estamos seguros de que se da la transición de fase nemático-isotrópico, observemos el comportamiento de $\mathbf{F}^s(t)$, descrito por la ecuación (2.26) para ambos casos.

Ahora presentamos el comportamiento del Auto Factor de Estructura Dinámico, para el caso de partículas interactuantes, Figura 4.4. Como el factor de estructura nos da la correlación entre las fluctuaciones en las orientaciones de las partículas dipolares del sistema coloidal es razonable que esta correlación tienda a uno más rápidamente para el caso de partícula libre, pues no hay nada que contraresta el efecto de que la partícula regrese a su estado isotrópico. No así para el caso de partículas interactuantes, ya que el efecto de interacción afecta el tiempo que tarda en regresar el sistema a su estado isotrópico, más aun esta correlación es máxima en un cierto punto, como se muestra en la Figura 4.4. Si comparamos las Figuras 4.3 y 4.4, observamos que para el caso de partículas interactuantes encontramos un máximo en el Auto Factor de Estructura Dinámico, mientras que para una partícula libre este efecto no se puede apreciar a ningún tiempo.

Retomando el comportamiento de $\mathbf{F}^s(t)$, Figura 4.4. Analizamos tres puntos importantes en los cuales podemos enfocar nuestra atención. El primero sería donde por primera vez el $\mathbf{F}^s(t)$ es igual a uno, el otro sería el máximo y por último donde $\mathbf{F}^s(t)$ ya no cambia, es decir tienda a un valor constante. Pero hay que ir depurando estas posibilidades. Una forma de encontrar los puntos candidatos que nos den información de la transición de fase nemático isotrópico es observar la derivada de \mathbf{F}_t^s y ver donde la derivada se hace cero, es decir, buscar los puntos críticos, máximos, mínimos, o cambios

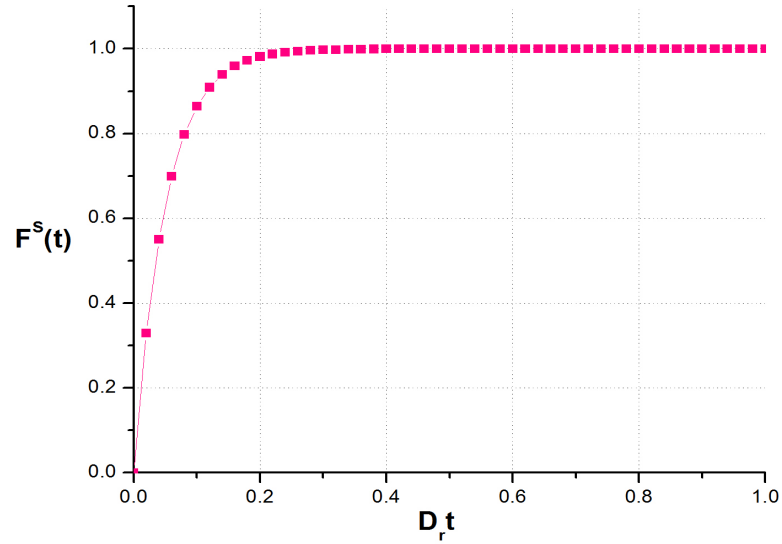


Figura 4.3: Representación del Auto Factor de Estructura Dinámico, en términos del coeficiente de difusión rotacional y del tiempo, para partícula libre. Observamos que conforme transcurre el tiempo, la correlación en la orientación de la partícula dipolar, del estado nemático al isotrópico a $D_r t$ del orden de 0.3 tiende a uno.

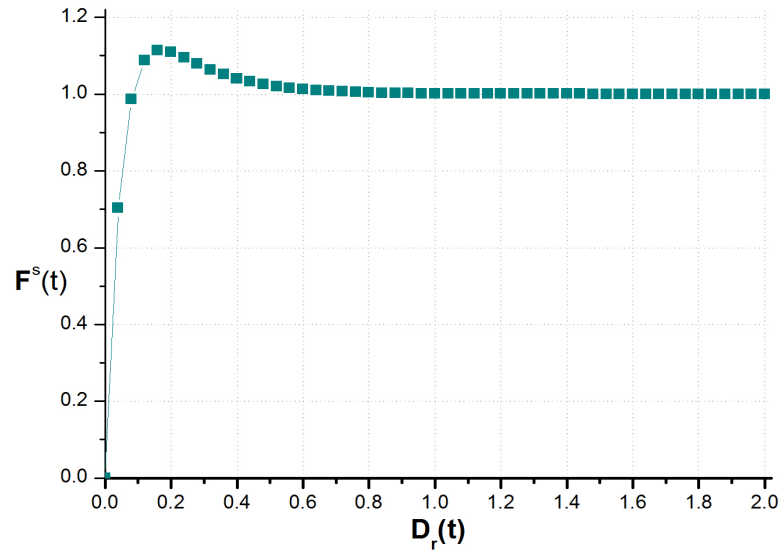


Figura 4.4: Representación gráfica de la variación del Auto Factor de Estructura Dinámico respecto del coeficiente de difusión rotacional y del tiempo, para partículas interactuantes. Como se puede observar la correlación en las fluctuaciones en la orientación de las partículas dipolares tiende a 1 para $D_r t = 1,23$, que es un orden de magnitud mayor al caso de partícula libre.

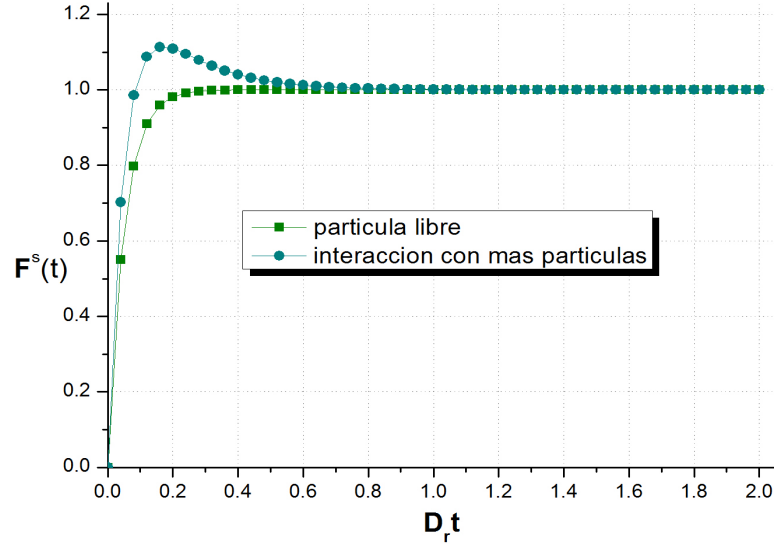


Figura 4.5: Representación gráfica $F^s(t)$ con respecto a $D_r t$. Comparamos dos casos: el de partícula libre y el de partículas interactuantes.

de curvatura. Así que requerimos que:

$$\frac{dF^s(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left(1 + \frac{5}{7} \langle \mathcal{P}_2 \rangle (t) - \frac{12}{7} \langle \mathcal{P}_4 \rangle (t) \right) = 0 \quad (4.1)$$

o bien,

$$\frac{d \langle \mathcal{P}_4 \rangle (t)}{dt} = \frac{5}{12} \frac{d \langle \mathcal{P}_2 \rangle (t)}{dt} \quad (4.2)$$

A continuación observemos donde la derivada satisface esta relación, Figura 4.6.

Así que de la Figura 4.4, encontramos que los puntos que me dan información acerca de la transición de fase nemático-isotrópico son $t^* = 0,19$ y $t^* = 1,23$. Cabe mencionar que $t^* = 1,23$ se obtiene del hecho de que a tiempos largos el $F^s(t)$ tiende a uno por lo que:

$$\langle \mathcal{P}_4 \rangle (t) = \frac{5}{12} \langle \mathcal{P}_2 \rangle (t) \quad (4.3)$$

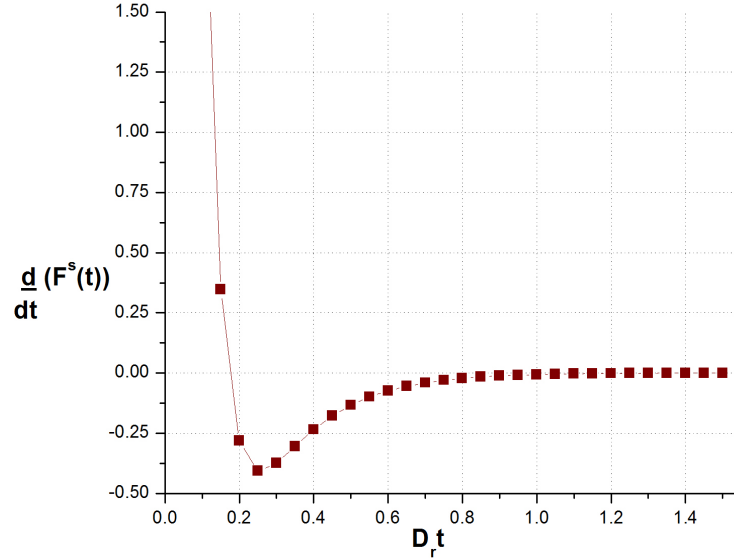


Figura 4.6: Representación gráfica de la primera derivada del Factor de Estructura Dinámico auto respecto del coeficiente de difusión rotacional y del tiempo, para partículas interactuantes. El primer punto donde la derivada se hace cero es en $t^* = D_r t = 0,19$ y el otro punto es $t^* = D_r t = 1,23$

4.2. Función de Densidad de Probabilidad

Por lo tanto hemos descartado el punto donde por primera vez el $\mathbf{F}^s(t)$ toma el valor de uno. Una forma sencilla de verificar los valores que encontramos para t^* , importantes en la transición, es fijarnos en la *pdf* en cada uno de estos puntos.

Al realizar este análisis nos percatamos que el primer punto donde $\mathbf{F}^s(t)$ vale uno, la *pdf* mostraba que había una probabilidad apreciable de encontrar a las partículas orientadas en la dirección \hat{z} como para observar una transición de fase. Pero para los otros dos puntos mostraba que había orientaciones en las cuales ya no había probabilidad de encontrar a las partículas dipolares orientadas en esa dirección, propiciando así orientaciones ya no permitidas si se estaba analizando la fase nemática, indicando que estaba ocurriendo la transición de nemático a isotrópico.

Por lo tanto los puntos más importantes que encontramos en el proceso de relajación orientacional son donde el Auto Factor de Estructura Dinámico alcanza su valor máximo $D_r t = 0,19$ y el otro, en el que enfatizaremos el análisis es cuando \mathbf{F}_t^s tiene un cambio de curvatura, $D_r t = 1,23$. Dados estos puntos veamos el comportamiento de la Función de Distribución de Probabilidad, para partículas interactuantes, Figura 4.7 y 4.8, en una vecindad alrededor de ellos, considerando además que $\rho^* = 0,005$ y que $\mu^{*2} = 0,40$ [15], estas cantidades se pueden utilizar ya que nosotros estamos analizando un sistema coloidal altamente diluido, es decir, tenemos densidades bajas, y estamos considerando que la interacción dipolar entre las partículas es pequeña, y además $t^* = D_r t$.

Conforme el tiempo transcurre, las partículas se reorientan respecto de la orientación

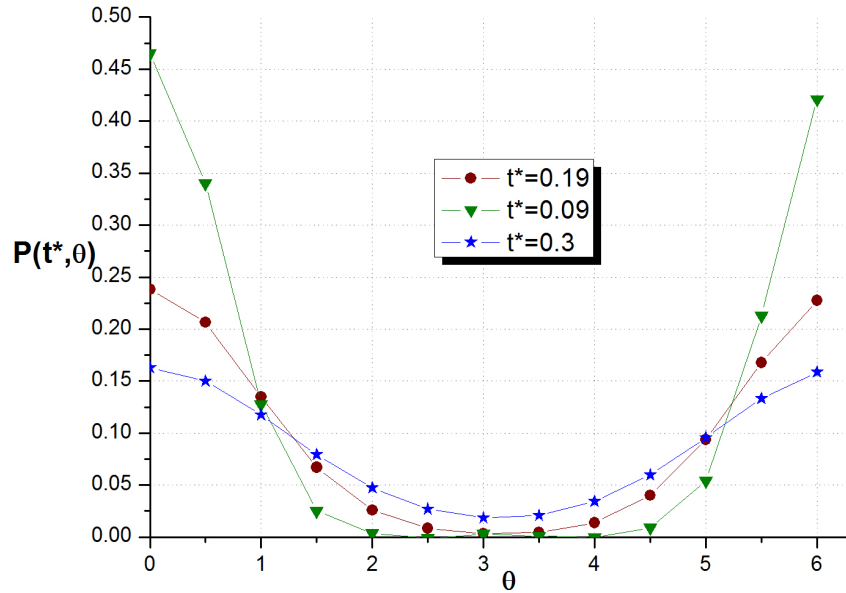


Figura 4.7: Mostramos $P(t^*, \theta)$ vs θ . Para $t^* = 0,09$, $t^* = 0,19$ (punto máximo) y $t^* = 0,3$. Se observa que para $t^* = 0,19$ todavía podemos encontrar a las partículas orientadas en la dirección \hat{z} y muy poca probabilidad de encontrarlas en otra dirección.

inicial, hasta que la probabilidad de encontrarlas en una u otra dirección es la misma. Esto ocurre para t^* del orden de 1,23 como se muestra en la Figura 4.7.

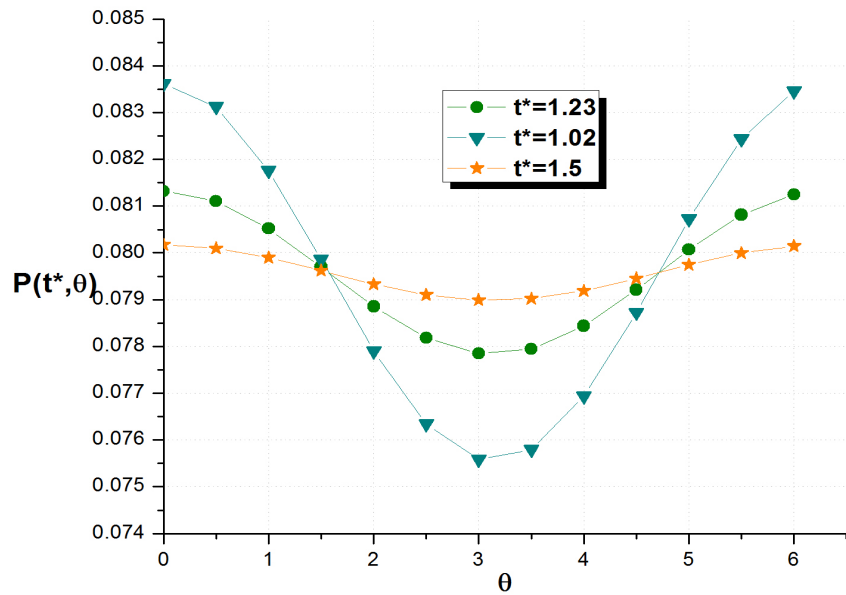


Figura 4.8: Representación gráfica de $P(t^*, \theta)$ vs θ , para t^* del orden de 1,23, que es el tiempo en el cual el sistema ha alcanzado su fase isotrópica.

4.3. Coeficientes de Difusión Rotacional dependientes del tiempo

Finalmente observemos el comportamiento de los coeficientes de difusión rotacional dependientes del tiempo dados por (3.26), sin perder de vista que estos coeficientes dan información de la simetría multipolar del sistema que se está tratando. Denotaremos a los coeficientes de difusión dependientes del tiempo para partícula libre por $(D^0)_l^R$, y para partículas interactuantes por D_l^R .

El primer coeficiente de difusión rotacional dependiente del tiempo 1, me da la simetría

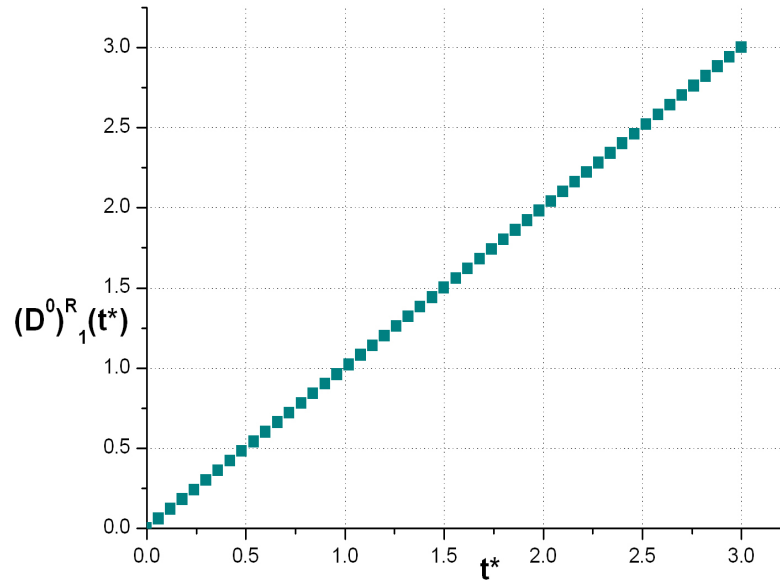


Figura 4.9: Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 1 respecto a t^* de partícula libre. Observamos que la difusión rotacional de la simetría dipolar es válida para todo tiempo.

dipolar, como estamos hablando de esferas duras dipolares, la difusión en la orientación de las partículas es la misma para todo tiempo tanto para partícula libre como para partículas interactuantes.

El coeficiente 2 muestra la simetría cuadrupolar, la difusión en este caso, tiene un comportamiento a tiempos cortos, lineal, y otro a tiempos largos, constante, mientras que para partícula libre la difusión es lineal para todo tiempo.

Para D_4^R que contiene la información de la simetría octopolar, observamos un comporta-

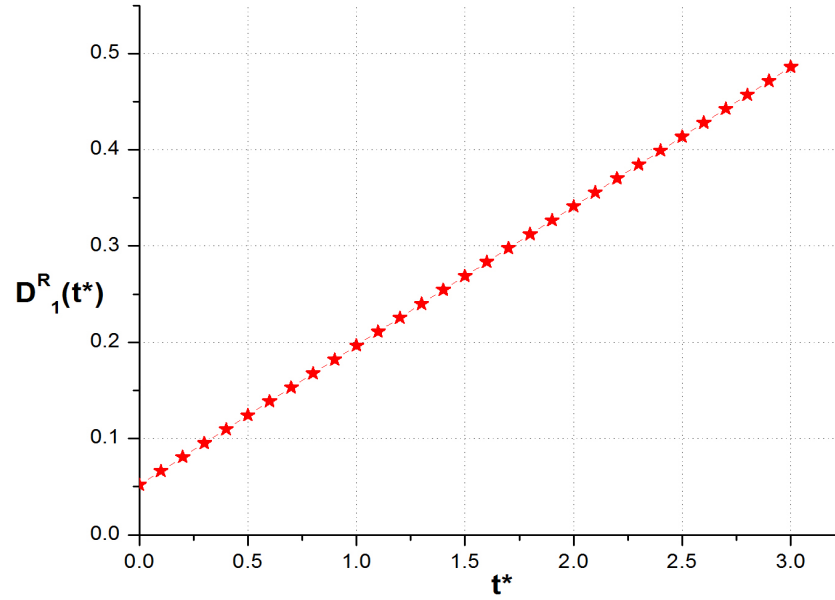


Figura 4.10: Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 1 respecto a t^* para partículas interactuantes. Este coeficiente lleva consigo la información de la simetría dipolar.

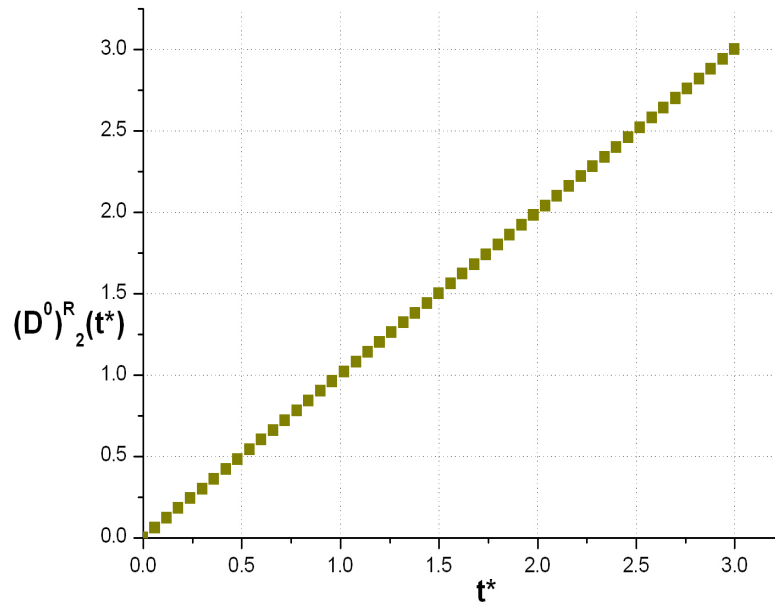


Figura 4.11: Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 2 respecto a t^* para partícula libre. La difusión de la simetría cuadrupolar es válida para todo tiempo.

miento lineal para el régimen de tiempos cortos y tiempos largos, aunque el cambio de un régimen a otro se da mucho antes que la difusión cuadrupolar para el caso de partículas

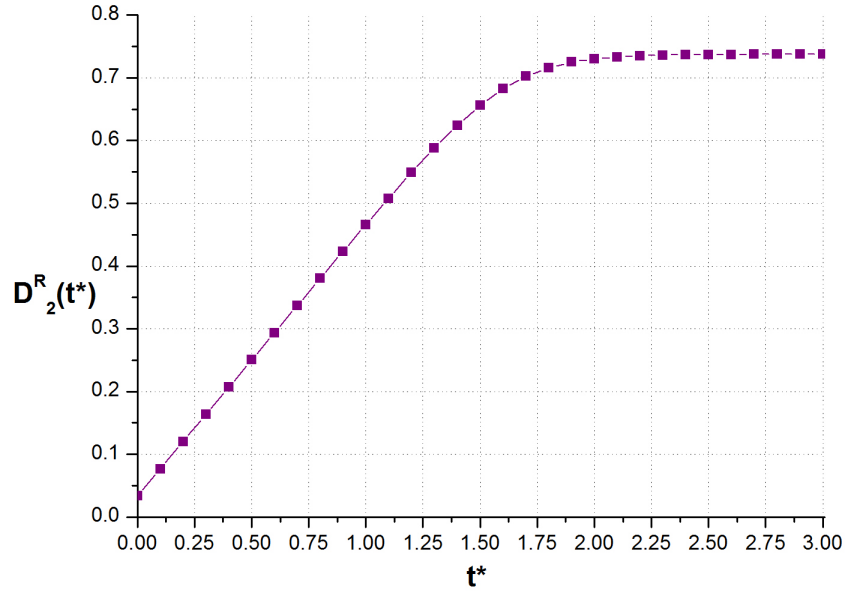


Figura 4.12: Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 2 respecto a t^* . En este caso observamos un comportamiento lineal a tiempos cortos, mientras que para tiempos largos tiende a un valor asintótico.

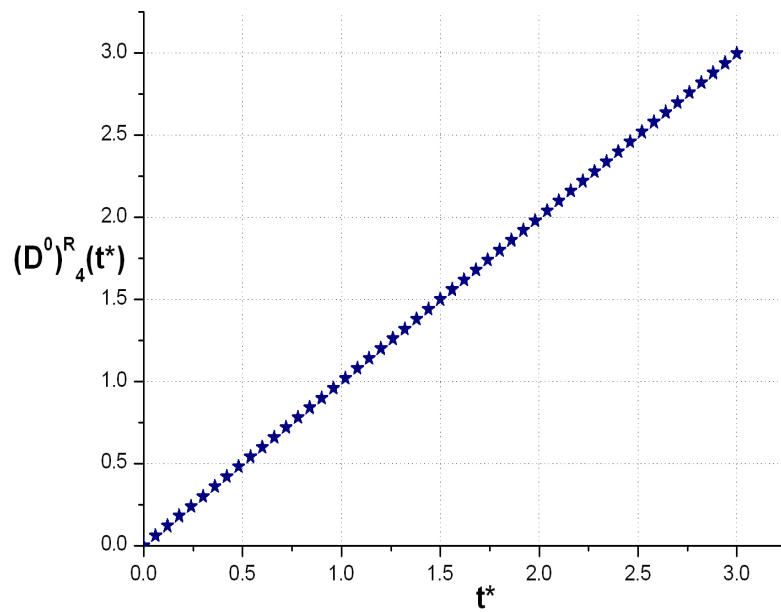


Figura 4.13: Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 4 respecto a t^* para partícula libre. La difusión rotacional de la simetría octopolar es válida para todo tiempo.

interactuantes.

En comparación con las $(D^0)_l^R$ para partícula libre, la difusión de la simetría dipolar,

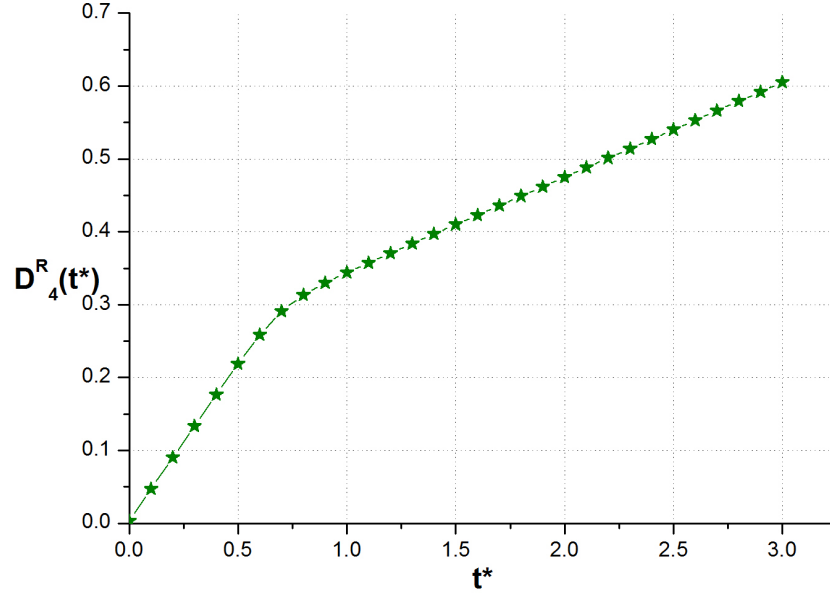


Figura 4.14: Gráfica del coeficiente de difusión rotacional 4 respecto a t^* . A diferencia de D_2^R el cambio de tiempos cortos a tiempos largos sucede mucho antes, teniendo un comportamiento lineal en ambos casos.

cuadrupolar y octopolar tiene un comportamiento lineal a todo tiempo, esto indica que la difusión rotacional de la simetría dipolar, cuadrupolar y octopolar es válida para todo tiempo. De donde concluimos que la relajación rotacional para un sistema de partículas interactuantes no es difusiva a tiempos largos [10]. Sin embargo para el caso de partícula libre la relajación rotacional es difusiva a tiempos largos, ya que todos los términos de la expansión multipolar, $(D^0)_l^R$, son exactamente iguales.

Capítulo 5

Conclusiones

Proponemos una forma simple y sencilla para calcular los puntos donde sucede la transición de fase de un estado ordenado al estado isotrópico, esto es, derivando el Auto Factor de Estructura Dinámico y buscando los valores para los cuales esta derivada es cero. La relación que existe entre los Parámetros de Orden y el Auto Factor de Estructura Dinámico, es de gran utilidad ya que como hemos mencionado, estas cantidades pueden medirse en experimentos y así verificar los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, es decir se puede medir a $\mathbf{F}^s(t)$ y al parámetro de orden 2, y con esta información encontrar al parámetro de orden 4. Cabe mencionar que el Auto Factor de Estructura Dinámico y los parámetros de orden satisfacen una relación muy similar al encontrado en el caso estático de una suspensión coloidal multipolar [1].

En nuestro caso los puntos más importantes fueron donde el Auto Factor de Estructura Dinámico presenta algun cambio, correspondientes al punto máximo y al punto donde se presenta un cambio de curvatura.

Por otro lado la Función de Distribución Probabilidad depende de ángulo de orientación de la partícula coloidal dipolar y del tiempo, es claro que fijando el tiempo nosotros podemos observar con que probabilidad podemos encontrar a las partículas de nuestro sistema orientadas en alguna dirección. A tiempos cortos hemos observado que la probabilidad de encontrar a las partículas orientadas en la dirección \hat{z} es mucho mayor en comparación a la probabilidad de encontrarlas en cualquier otra dirección. No así para caso de tiempos largos, pues como hemos observado nuestro sistema se relaja rápidamente al estado isotrópico, ocasionando así, que para valores del orden de 1,23, la probabilidad de encontrar a las partículas con cualquier otra orientación es igualmente probable, ya que al relajarse el sistema a su estado isotrópico todas las orientaciones son igualmente probables, es decir, no encontraremos al sistema orientado en una cierta dirección privilegiada.

Por otro lado los $(D^0)_l^R$ y los D_l^R nos dan información acerca de la simetría del sistema coloidal para el caso de partícula libre y para partículas interactuantes respectivamente. Por lo tanto como estamos hablando de un sistema coloidal de esferas duras dipolares, la difusión en la orientación, $(D^0)_1^R$ y D_1^R , de la simetría dipolar es válida tanto a tiempos cortos como a tiempos largos.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Sin embargo no lo es así para D_2^R y de D_4^R para partículas interactuantes, que representan la simetría cuadrupolar y la simetría octopolar respectivamente, y presentan un comportamiento a tiempos cortos otro a tiempos largos. Pero para el caso de partícula libre la difusión orientacional de la simetría cuadrupolar y octopolar tienen exactamente el mismo comportamiento, esto es debido a que todos los términos de la expansión multipolar, $(D^0)_l^R$, son exactamente iguales, propiciando así que para el caso de partícula libre la relajación rotacional es difusiva a tiempos largos. Mientras que para partículas interactuantes los coeficientes D_l^R son diferentes y presentan comportamientos diferentes para tiempos cortos y largos. Entonces podemos concluir que la relajación rotacional para partículas interactuantes no es difusiva a tiempos largos.

Bibliografía

- [1] O. Alarcón-Waes, J. Chem. Phys. 125, 064901 (2006)
- [2] J.K.G. Dhont, *An introduction to dynamics of Colloids*, Elsevier, 1996.
- [3] M. Klokkenburg, Ch. Vonk, M. Claesson, et al., J. Am. Chem. Soc. 106, 16706-16707 (2004)
- [4] K. Butter, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege and A. P. Philipse, Nature Materials, 2, 88-91, (2003)
- [5] J. K. G. Dhont, G. Gompper, G. Nagele, D. Richter, R. G. Winkler, Soft Matter from Synthetic to Biological Materials, Julich, 2008
- [6] D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry (1988).
- [7] Friedel, G. Ann. Phys. France 19, 273, (1922)
- [8] Jean-Louis Barrat and Jean-Pierre Hansen, Basic Concepts for Simple and Complex Liquids, Cambridge, 2003
- [9] S. Singh, Physics Reports. *Phase Transitions in Liquid Crystals* 324, 107-269,(2000)
- [10] Th. Kirchhoff, H. Lowen, R. Klein, Physical Review E, 53, 5011-5022, (1996)
- [11] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Krieger, 1990
- [12] H. Watanabe and A. Morita, Adv. Chem. Phys. 56, 255, (1984)
- [13] J. K. G. Dhont, W. J. Briels, *Rod-like Brownian Particles in Shear Flow*, Wiley-Vch, 2004
- [14] C. G. Gray and K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids*, Clarendon, Oxford, 1984.
- [15] O. Alarcón-Waes, Revista Mexica de Física, 52, 20-28, (2006)