



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades orientacionales de rodillos duros y largos.

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Nohely Benítez Camacho

asesorada por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Dra. Honorina Ruiz Estrada

H. Puebla de Zaragoza.

Febrero 2016



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades orientacionales de rodillos duros y largos.

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Nohely Benítez Camacho

asesorada por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Dra. Honorina Ruiz Estrada

H. Puebla de Zaragoza.

Febrero 2016

Propiedades orientacionales de rodillos duros y largos.

Tesis

N. Benítez Camacho

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



Facultad de Ciencias
Físico Matemáticas

Título: Propiedades orientacionales de rodillos duros y largos.

Estudiante: Nohely Benítez Camacho.

COMITÉ

Dra. Olga Leticia Fuchs Gómez
Presidente

Dr. Juan Nieto Frausto
Secretario

Dra. Alexandra Deriabina
Vocal

Dr. Eduardo González Jiménez
Suplente

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Asesor

Dra. Honorina Ruiz Estrada
Asesora

Índice general

Resumen	III
Introducción	IV
1. Conceptos de Mecánica Estadística	1
1.1. Ensamble	1
1.2. Funciones de densidad de probabilidad	2
1.2.1. PDF condicional	3
1.2.2. PDF reducida	3
2. Cristales Líquidos	5
2.1. ¿Qué es un cristal líquido?	5
2.2. Componentes estructurales	5
2.3. Clasificación de las mesofases	6
2.3.1. Fase nemática	6
2.3.2. Fase colestérica	7
2.3.3. Fase esméctica	7
2.4. Interacciones	8
3. Propiedades orientacionales	9
3.1. Ecuación de Smoluchowski	9
3.2. Autofactor de estructura	15
3.3. Autodifusión orientacional	16
3.4. El parámetro de orden orientacional	17
4. Modelo y parámetros de orden	20
4.1. Parámetros de orden	20
4.2. Parámetro de orden nemático λ	21
4.2.1. Aproximación termodinámica	21
4.2.2. Aproximación cinética	23
4.3. Energía libre orientacional	23
5. Resultados	25
Conclusiones	27



Resumen

El objetivo principal en esta tesis, es realizar un estudio teórico de las propiedades orientacionales de equilibrio de un sistema de rodillos monodispersos duros y largos inmersos en un solvente a partir del cambio de su concentración, pues se ha estudiado que al aumentar la densidad, éstos experimentan una transición de fase, pasando de la isotrópica a la nemática (I-N). Para su estudio, analizamos los puntos críticos como cambios de curvatura y máximos, de las gráficas del factor de estructura auto y de la autodifusión a tiempos cortos sin interacciones hidrodinámicas. Las propiedades estructurales y difusivas se obtienen de los parámetros de orden dos y cuatro. Dos formalismos se utilizan para calcular estas propiedades, el enfoque de Landau de Gennes y la ecuación de Smoluchowski. Los resultados muestran que con estas propiedades es posible caracterizar y localizar fases axialmente simétricas y determinar a que densidad aparecen. Además, para reforzar nuestros resultados, se obtiene la energía libre orientacional realizando una pequeña desviación del sistema en equilibrio.

Introducción

El interés en el estudio de las partículas coloidales en forma de rodillos sin carga en un solvente, es que existen en la naturaleza macromoléculas que tienen ésta forma (tales como polímeros o virus); así que, con su estudio podemos conocer su comportamiento [1–3, 5].

Una de las propiedades que presentan estas partículas es un cambio de fase axial Isótropo-Nemático (I-N), este se debe a cambios en la temperatura y en la concentración, que éstas estén en un flujo (de corte, rotacional o elongacional) o, si están cargadas eléctricamente presentan también un cambio de fase si se les aplica un campo eléctrico o magnético. Es importante señalar que la primera predicción teórica de la fase nemática axial en rodillos largos y duros se debe a Onsager [6].

El modelo que hemos considerado se basa en suponer que las barras, además de que sean largas y delgadas, no están cargadas y lo que hace que presenten un cambio de fase es su concentración. Nuestro objetivo es hallar la concentración en la que las partículas presenten un cambio en su dirección, es decir, vayan de una dirección desordenada (fase isótropa) a una donde apunten a una dirección preferente (fase nemática) [7, 8].

Para llegar a nuestro objetivo, determinamos los parámetros de orden, los cuales no son más que el promedio de polinomios de Legendre. Para calcular dichos promedios necesitamos de la función de densidad de probabilidad (pdf por sus siglas en inglés), que es solución de la ecuación de Smoluchowski en equilibrio [5]. Las propiedades orientacionales tales como el autofactor de estructura y la autodifusión, están escritas en términos de parámetros de orden. [4].

En el capítulo 1, estudiamos conceptos de mecánica estadística, el concepto de ensemble y tipos de ellos. También definimos la función de densidad de probabilidad, así como la reducida y la condicional.

En el capítulo 2, definimos el concepto de cristal líquido, el cuál fue dado por Otto Lehmann además de la clasificación de las mesofases realizada por el francés Georges Friedel.

Por otro lado en el capítulo 3, se obtiene la ecuación de movimiento para la función



de densidad de probabilidad, llamada ecuación de Smoluchowski, con la solución de la parte rotacional de dicha ecuación encontramos la forma de los parámetros de orden, que definen a las propiedades orientacionales.

En el capítulo 4, damos a conocer nuestro modelo a estudiar, así como los parámetros de orden nemático, calculado de dos formas, una de ellas mediante la solución de la ecuación de Smoluchowski y otra mediante una solución termodinámica (enfoque de Landau-de Gennes) propuesta por Doi and Edwards [3] y calculamos la energía libre orientacional [4].

Finalmente, en el capítulo 5, se presentan las curvas de las propiedades orientacionales, de la probabilidad y de los parámetros de orden nemático dado por las dos aproximaciones. En donde se analizan y se obtienen los resultados necesarios para realizar las conclusiones pertinentes.

Capítulo 1

Conceptos de Mecánica Estadística

El objetivo de la mecánica estadística es estudiar las propiedades termodinámicas de un sistema en términos de sus propiedades moleculares. Dada la estructura de las moléculas individuales en un sistema y la forma del potencial intermolecular, se pueden calcular las propiedades termodinámicas, como la entropía y la energía libre. Un sistema contiene N -cuerpos y su degeneración es del orden de 10^N , sin embargo, para el estudio de un sistema con tales condiciones es necesario introducir el concepto de ensamble. En la primera sección de éste capítulo, describimos de forma general a un ensamble, donde, además de su definición, expresamos brevemente tres tipos de ellos, de acuerdo a sus variables conservadas, canónico, microcanónico y gran canónico. La representación de dicho ensamble es a través de la función de densidad de probabilidad, la cuál será definida en la sección siguiente junto con dos tipos de ella, la función de densidad de probabilidad condicional y reducida, función fundamental para obtener promedios de variables microscópicas.

1.1. Ensamble

Para definir un ensamble imaginemos una colección de sistemas idénticos macroscópicamente. Las variables termodinámicas para cada sistema son las mismas pero microscópicamente cada sistema se encuentra en diferente estado, esto es, las coordenadas de posición y de orientación de las partículas en cada sistema en un cierto instante de tiempo son diferentes. Una colección de sistemas macroscópicamente se refiere a un ensamble.

El espacio fase para partículas cilíndricas se define como el espacio $6N$ dimensional formado por las coordenadas de posición $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ y orientación $\hat{\mathbf{u}}_1, \dots, \hat{\mathbf{u}}_N$ de todas las N partículas en cada sistema.

El valor instantáneo de posiciones y de orientaciones especifican el microestado de un sistema, y es representado por un sólo punto en el espacio fase. La evolución de posiciones y de orientaciones en un sistema está descrito por una curva en el espacio fase. Ahora suponemos que tomamos una fotografía del ensamble entero y que el



microestado de cada sistema en el ensamble es determinado por esa fotografía. De esta forma un sólo punto en el estado fase es asignado para cada uno de los sistemas, resultando en una distribución de puntos para el ensamble.

La densidad de puntos es proporcional a la probabilidad de encontrar un sólo sistema en ese microestado en ese tiempo en particular.

De acuerdo a la relación del sistema con su alrededor, alguno de los tipos de ensambles puede aplicarse, por ejemplo:

Ensamble microcanónico: Describe un ensamble aislado completamente, manteniendo fijo el número de partículas N , el volumen V y la energía E del sistema.

Ensamble canónico: Describe a un sistema en equilibrio térmico con su alrededor manteniendo fijo N y V . Puede únicamente cambiar energía en forma de calor con su alrededor.

Ensamble gran canónico: Se usa en sistemas abiertos que intercambian energía y masa con el exterior.

1.2. Funciones de densidad de probabilidad

La función de densidad de probabilidad (en lo sucesivo será abreviada como pdf) $P(\mathbf{X}, t)$ de $\mathbf{X} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \hat{u}_1, \dots, \hat{u}_N)$ se define como $P(\mathbf{X}, t)d\mathbf{X}$ la probabilidad de que las posiciones y las orientaciones estén en un intervalo $(\mathbf{X}, \mathbf{X} + d\mathbf{X})$ al tiempo t .

Aquí $(\mathbf{X}, \mathbf{X} + d\mathbf{X})$ denota una vecindad infinitesimal de \mathbf{X} donde $d\mathbf{X} = d\mathbf{r}^N d\hat{u}^N$. La pdf está normalizada tal que:

$$\int d\mathbf{X}P(\mathbf{X}, t) = 1 \quad (1.1)$$

Consideremos una función $f = f(\mathbf{X})$ de coordenadas de posición y orientación. Tales funciones se refieren como funciones fase, y pueden ser funciones escalares o campos vectoriales. Las funciones fase son las contrapartes microscópicas fluctuantes térmicamente de variables macroscópicas.

Frecuentemente, las funciones fase y las coordenadas del espacio fase, se refieren como variables estocásticas. La variable macroscópica correspondiente a una función fase se obtiene por promedios de ensamble y es dado por:

$$\langle f \rangle = \int d\mathbf{X}P(\mathbf{X}, t)f(\mathbf{X}) \quad (1.2)$$

Los brackets $\langle \dots \rangle$ no son más que una notación corta para la integral. Este promedio es el promedio de ensamble de f .



1.2.1. PDF condicional

Consideremos nuevamente la fotografía del ensamble discutido anteriormente, que nos permite la determinación del microestado de cada sistema en el ensamble. Ahora consideremos únicamente estos sistemas en el microestado \mathbf{X}_0 en un cierto tiempo t_0 tal que $t_0 < t$. Este subconjunto de sistemas en el ensamble forman un propio ensamble y la pdf puede ser definida para este nuevo ensamble. La pdf para \mathbf{X} son las pdf con la restricción que en un tiempo menor t_0 el sistema estaba en el microestado \mathbf{X}_0 . Ésta pdf es llamada pdf condicional y son denotadas como $P(\mathbf{X}, t|\mathbf{X}_0, t_0)$. Entonces:

$$P(\mathbf{X}, t|\mathbf{X}_0, t)d\mathbf{X} \quad (1.3)$$

Es la probabilidad de que las posiciones y momentos estén en $(\mathbf{X}, \mathbf{X} + d\mathbf{X})$ al tiempo t , dado que sus valores eran \mathbf{X}_0 al tiempo $t_0 < t$.

La conexión entre la pdf condicional y la discutida al inicio de este tema (que se refiere como no condicional) es:

$$P(\mathbf{X}, t|\mathbf{X}_0, t) = \frac{P(\mathbf{X}, t, \mathbf{X}_0, t_0)}{P(\mathbf{X}_0, t_0)} \quad (1.4)$$

y similarmente para la pdf de las funciones fase.

1.2.2. PDF reducida

El promedio de ensamble de una función fase de dos coordenadas de posición \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 es:

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

donde $P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \int d\mathbf{r}_3 \dots \int d\mathbf{r}_N P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ y P_2 se refiere como la pdf reducida de orden 2.

Los promedios de ensamble de las funciones fase de una coordenada de posición son promediadas con respecto a la pdf reducida de primer orden.

$$P_1(\mathbf{r}_1, t) = \int d\mathbf{r}_2, \dots, \int d\mathbf{r}_N P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (1.5)$$

Para pdf's reducidas de mayor orden son similarmente definidas.



CAPÍTULO 1. CONCEPTOS DE MECÁNICA ESTADÍSTICA

1.2. FUNCIONES DE DENSIDAD DE PROBABILIDAD

burrito

Capítulo 2

Cristales Líquidos

2.1. ¿Qué es un cristal líquido?

Hasta finales del siglo pasado se pensaba que la materia presentaba tres estados o fases: sólido, líquido o gas. Sin embargo, en 1888 el botánico y químico austriaco Friedrich Reinitzer notó un comportamiento anómalo del colesterilbexato cuando éste pasaba del estado sólido al líquido.

Muchos científicos observaron los cristales líquidos sin entender que se trataba de nuevos estados de la materia separados por fronteras nítidas (transiciones de fase) cuando pasan del estado líquido al estado sólido cristalino.

El famoso cristógrafo francés Georges Friedel a comienzos del siglo 20, fue el primero en sugerir que los cristales líquidos son etapas intermedias de la materia entre líquidos y cristales.

Finalmente el cristalógrafo Otto Lehmann dió el nombre de cristales líquidos a estas fases, debido a que en su aspecto externo tienen muchas propiedades de los líquidos, mientras que estructuralmente poseen parte de la ordenación que caracteriza a los cristales.

2.2. Componentes estructurales

Para obtener un cristal líquido es preciso construir un sistema cuyos componentes tengan un alto grado de anisotropía. Hasta el momento, todos los experimentos realizados sobre cristales líquidos están basados en tres tipos de componentes fundamentales: pequeñas moléculas orgánicas, largas cadenas y agregados moleculares en forma de varilla y estructuras complejas formadas por asociados de moléculas e iones.

Del primer grupo, los ejemplos clásicos son el p-azobenzonitrilo (PAA) y la p-metoxibencileno p-n-bulilnilina (MBBA). Otro tipo muy estudiado de moléculas que dan lugar a

cristales líquidos son los ésteres de colesterol. La forma más simple de inducir las transiciones de fase es variando la temperatura por tal motivo, éstos cristales líquidos reciben el nombre termótropos.

Del segundo grupo de componentes fundamentales encontramos un gran número de polipéptidos sintéticos, los cuales adoptan la configuración de varillas de longitud $\approx 300 \text{ \AA}$ y anchura $\approx 20 \text{ \AA}$ cuando son disueltos en determinados disolventes. Si las concentraciones de estas estructuras es suficientemente grande estos sistemas originan mesofases (de forma intermedia). También a este grupo pertenecen las cadenas de ácido dextrorribonucleico (ADN) y ciertos virus, de entre los cuales el ejemplo clásico es el virus del mosaico del tabaco (longitud $\approx 300 \text{ \AA}$, anchura $\approx 200 \text{ \AA}$). En estos sistemas las variaciones de temperatura pueden producir alteraciones serias, llegando incluso a destruirlos; por ello, en lugar de la temperatura, el parámetro que permite controlar las transiciones es la concentración de varillas. Estos cristales líquidos reciben el nombre genérico de liótropos.

El último grupo de componentes fundamentales es el de las estructuras asociadas. Tales estructuras se encuentran, por ejemplo, en el agua con jabón.

2.3. Clasificación de las mesofases

La primera clasificación de las mesofases la hizo Friedel, inspirándose del lenguaje griego. Según él los cristales líquidos pueden agruparse en tres clases: nemáticos, colestéricos y esmécticos. Aunque en la actualidad se han encontrado nuevas mesofases en lo siguiente comentaremos las características principales de las mesofases conocidas.

2.3.1. Fase nemática

La palabra "nemático" viene del griego ($\nu\eta\mu\alpha$), que significa hilo. El término alude a que una de las características de los materiales nemáticos es que al observarlos, ciertos defectos forman estructuras en forma de hilo.

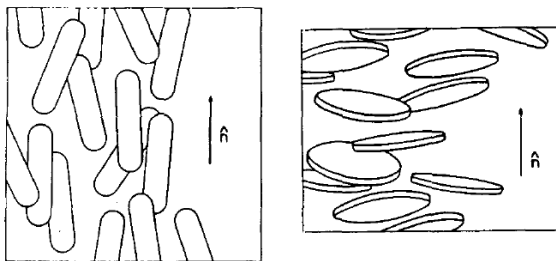


Figura 2.1: Fase nemática para partículas en forma alargada y en forma plana



En la fase nemática, los centros de masa de las moléculas carecen de cualquier tipo de ordenación. Las correlaciones entre las posiciones de las moléculas son similares a las de un líquido convencional y, de hecho, un nemático fluye igual que un líquido. Sin embargo, sí hay una ordenación macroscópica en las orientaciones de las moléculas, que tienden a alinearse en torno a un eje común arbitrario, descrito por la dirección del vector unitario $\hat{\mathbf{u}}$ conocido como director. Los nemáticos poseen simetría rotacional en torno a $\hat{\mathbf{n}}$, es decir, los estados del director $\hat{\mathbf{n}}$ y $-\hat{\mathbf{n}}$ son indistinguibles .

La fase nemática sólo se presenta en materiales aquirales (que no distinguen entre derecha e izquierda), bien porque sus moléculas lo son o bien porque el sistema es una mezcla racémica de moléculas dextrógiras o levogras. Estas moléculas pueden ser tanto de forma alargada como plana, en forma de disco. Sin embargo, hay una distinción importante entre ambas; en el primer caso, el eje molecular tiende a estar paralelo al director $\hat{\mathbf{n}}$, mientras que en el segundo es el eje perpendicular al plano molecular el que tiende a alinearse con $\hat{\mathbf{n}}$, esto se refleja macroscópicamente en el signo de birrefringencia (o equivalentemente al parámetro de orden), positivo en el primer caso y negativo en el segundo. Un esquema de la fase nemática aparece en la fig. (2.1).

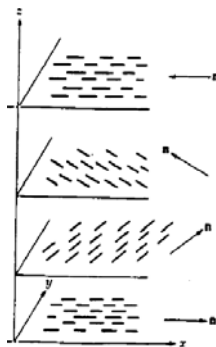


Figura 2.2: Fase colestérica. Presentan un ordenamiento posicional pero no orientacional.

2.3.2. Fase colestérica

La fase colestérica es localmente igual a la nemática, esto es, los centros de masa de las moléculas están completamente desordenados, mientras que sus orientaciones se concentran preferentemente en torno a un eje marcado por el director $\hat{\mathbf{n}}$. Sin embargo, en esta fase $\hat{\mathbf{n}}$ no es constante en el espacio, como ocurre en la fase nemática, si no que adopta una configuración helicoidal. (Veáse Fig.(2.2)) Ejemplos de materiales colestéricos son los ésteres del colesterol de los que esta fase recibe su nombre.

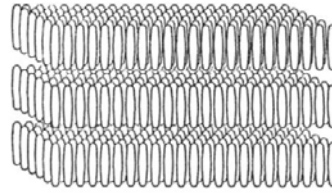


Figura 2.3: Fase esméctica. Presentan un orden orientacional y posicional.

2.3.3. Fase esméctica

El término esméctico, viene del griego $\sigma\mu\epsilon\gamma\mu\alpha$, que significa jabón, fue dado por Friedel para denotar ciertas mesofases cuyas propiedades estructurales recordaban las de los jabones. Las bases esmécticas se caracterizan por poseer una estructura de capas con un espaciado bien definido. Así pues las fases esmécticas son más ordenadas que las fases nemática y colestérica porque además del ordenamiento orientacional de los constituyentes del sistema, presentan un grado intermedio de orden posicional. (Veáse Fig. (2.3))

2.4. Interacciones

La descripción de un sistema compuesto por N partículas con posiciones r_i y orientaciones $\hat{\mathbf{u}}_i$ con $(i = 1, 2, \dots, N)$ puede ser representado en términos de las fuerzas o energías de interacción que ejercen en cada partícula. La energía potencial de N partículas interactuantes puede ser dividida en términos del cálculo de interacción de un cierto número de partículas:

$$U(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N) = \sum_i u_i(r_i, \hat{\mathbf{u}}_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u_2(r_i, r_j, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) + \frac{1}{4} \sum_i \sum_j \sum_k u_3(r_i, r_j, r_k, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \hat{\mathbf{u}}_k) + \dots \quad (2.1)$$

La primera contribución corresponde al efecto de los campos externos aplicados en el sistema, como la gravedad o campos eléctricos. El segundo término es el potencial a pares incluye cómo la presencia de una partícula induce a una segunda. El tercer término, reporta las fuerzas inducidas debidas a la presencia de tres partículas, y, simplemente los términos subsecuentes pueden ser agregados incrementando el número de partículas interactuantes. Además, las contribuciones de orden mayor son pequeñas, y se espera que el potencial a pares y el potencial efectivo den resultados de los términos de orden mayor.

Uno de los potenciales más usados es el potencial de van der Waals, donde dos partículas experimentan una interacción repulsiva y atractiva. La fuerza de interacción repulsiva a distancias cortas se deben a los efectos del volumen excluido, mientras que la atracción suave a distancias largas es una consecuencia de la correlación entre la



nube de electrones alrededor de los átomos.

Además de los potenciales de interacción, hay interacciones especiales para sistemas colodales. Dependiendo de como una partícula coloidal se translada o rota, ésta induce un flujo de fluido en el solvente que afecta en su movimiento a otras partículas Brownianas. Éstas interacciones, son mediante el solvente y son llamadas interacciones hidrodinámicas o interacciones indirectas. Las interacciones potenciales son comunmente llamadas interacciones directas.

Por definición las partículas coloidales son grandes en comparación con el tamaño de las moléculas del solvente, el análisis de interacciones hidrodinámicas es actualmente un problema macroscópico. En éste trabajo de tesis se despreciarán éstas interacciones.

Capítulo 3

Propiedades orientacionales

Se les llama propiedades orientacionales a aquellas funciones que describen el cambio de la orientación de las partículas coloidales. Para conocer la forma geométrica de éstas propiedades, es necesario primero conocer la pdf, la cual, la encontraremos solucionando la ecuación de Smoluchowski en equilibrio. Ecuación de movimiento que se obtendrá en la primera sección de éste capítulo, para qué, en las secciones posteriores, nos dediquemos a hacer una breve descripción de la obtención de las propiedades orientacionales como el autofactor de estructura y la autodifusión. Mientras que en la última sección, la dedicamos al parámetro de orden orientacional quien mide el grado de orden orientacional de un sistema de partículas brownianas.

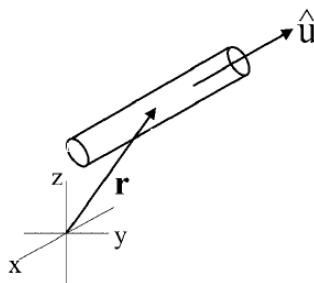


Figura 3.1: Barra en una posición \mathbf{r} y con orientación $\hat{\mathbf{u}}$.

3.1. Ecuación de Smoluchowski

La ecuación de Smoluchowski es una ecuación de movimiento para la pdf de las coordenadas y orientaciones de un ensamble de muchas partículas coloidales (se refiere a partículas coloidales o brownianas a objetos cuyo tamaño se encuentra en un rango de unos pocos nanómetros y cerca de unos micrómetros, que presentan un movimiento browniano y cuya forma geométrica puede ser variada: esfera, plato o barra). Ésta puede ser considerada como una generalización de la ecuación de difusión de Fick, y, algunas veces es llamada como Ecuación de Difusión Generalizada. La función de



densidad de probabilidad $P(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N)$, es la probabilidad de encontrar a un tiempo t , el centro de masa de la j -ésima partícula en \mathbf{r}_j con orientación $\hat{\mathbf{u}}_j$.

Consideramos una barra rígida, simétricamente cilíndrica dentro de un solvente. La coordenada de posición de la barra será denotada por \mathbf{r} , mientras que su orientación es caracterizada por el vector unitario $\hat{\mathbf{u}}$, el cual es dirigido a lo largo del eje largo de la barra. Véase Fig.(3.1)

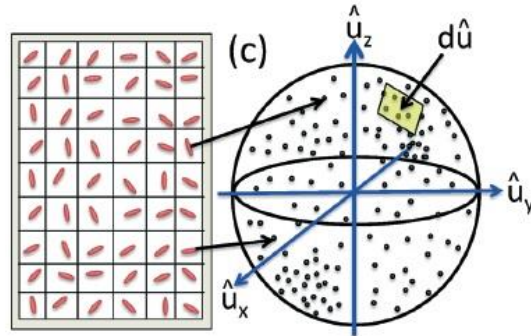


Figura 3.2: Ensamble de N cajas que contienen a una barra. Dicha barra presenta diferentes direcciones las cuales son representadas por los puntos en la esfera.

El microestado de la barra se establece por un punto en \mathcal{R}^3 (posición del vector \mathbf{r}) y un punto en la superficie esférica unitaria (la punta del vector $\hat{\mathbf{u}}$). Los puntos en \mathcal{R}^3 y en la superficie esférica unitaria presentan un movimiento caótico debido al movimiento Browniano translacional y rotacional de la barra.

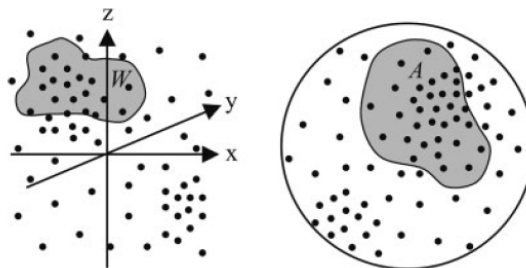


Figura 3.3: W y A son subespacios arbitrarios en R^3 y en la superficie esférica unitaria, respectivamente.

Consideremos ahora un ensamble de N cajas, donde cada caja está llena de solvente y contienen una barra Browniana. El microestado de este ensamble está fijado por N puntos en \mathcal{R}^3 (para las posiciones) y N puntos en la superficie esférica unitaria (para las orientaciones). Véase Fig. (3.2)

Sea W un volumen arbitrario en \mathcal{R}^3 y A un área superficial arbitraria en la superficie esférica unitaria. Véase Fig.(3.3). La densidad de puntos en una cierta posición y orientación es proporcional a la probabilidad de encontrar una barra en ese microestado. Para encontrar una ecuación de movimiento para esa probabilidad, requerimos de la razón de cambio en el tiempo del número de puntos dentro de W y A .

El número de puntos dependiente del tiempo $N(t)$ está relacionado a la función de densidad de probabilidad $P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$ para la posición \mathbf{r} y la orientación $\hat{\mathbf{u}}$:

$$N(t) = \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \quad (3.1)$$

donde $d\hat{\mathbf{u}}$ es un elemento de superficie infinitesimal en la esfera unitaria.

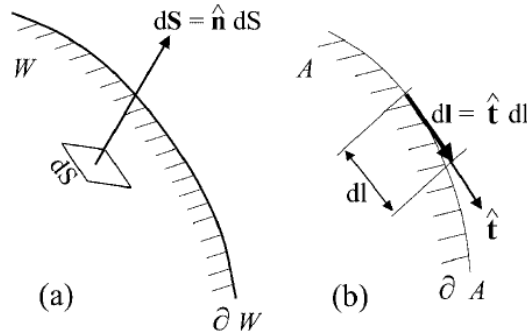


Figura 3.4: a) Parte de la frontera ∂W b) Parte de la frontera ∂A

La razón de cambio del flujo de puntos a través de la frontera ∂W y ∂A de W y A , respectivamente. Véase Fig. (3.4). Está dada por:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \quad (3.2)$$

- **Consideremos el flujo a través de ∂W .**

Sea \mathbf{v} , la velocidad translacional del centro de masa de la barra. La única componente de \mathbf{v} , que contribuye al flujo interior o exterior a través de ∂W , es la componente perpendicular a W ; cuando \mathbf{v} es localmente paralela a ∂W no hay una contribución local de flujo.

La contribución de \mathbf{v} perpendicular a ∂W es igual a la densidad de puntos local $P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$ multiplicando por la componente perpendicular $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}$ de \mathbf{v} .



Por lo tanto,

$$\frac{dN_W(t)}{dt} = - \int_{\partial W} d\mathbf{S} \cdot \int_A d\hat{\mathbf{u}} [\mathbf{v}P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \quad (3.3)$$

El signo menos se debe al hecho de que la dirección de $\hat{\mathbf{n}}$ esta apuntando hacia afuera de W : cuando $\mathbf{v} \sim \hat{\mathbf{n}}$, $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v} > 0$, el número de puntos en W decrece en el tiempo.

Aplicando el teorema de Gauss $\oint_{\partial W} d\mathbf{S} \cdot F(\mathbf{x}) = \int_W d\mathbf{x} \cdot \nabla_x F(\mathbf{x})$ donde el punto denota un producto interior.

$$\begin{aligned} \frac{dN_W(t)}{dt} &= - \int_W d\mathbf{r} \cdot \nabla_r \int_A d\hat{\mathbf{u}} [\mathbf{v}P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \\ &= - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla_r [\mathbf{v}P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \end{aligned}$$

Hemos encontrado la razón de cambio a través de la frontera ∂W , en lo siguiente, realizamos el cálculo a través de la frontera de ∂A .

• **Consideramos la contribución a través de la frontera ∂A de A .**

La frontera está encerrada en una curva, en la superficie esférica unitaria. Dado que $\hat{\mathbf{u}}$ es siempre perpendicular a la superficie, el vector perpendicular localmente a ∂A es igual a $d\mathbf{l} \times \hat{\mathbf{u}}$, donde $d\mathbf{l}$ es un vector infinitesimalmente pequeño tangencial a la curva ∂A .

La componente de la velocidad $\frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt}$ perpendicular a ∂A , es igual a $(d\mathbf{l} \times \hat{\mathbf{u}}) \cdot \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt}$ que determina el flujo interior y exterior:

Consideremos la siguiente propiedad entre el producto punto y el producto cruz:

$$(d\mathbf{l} \times \hat{\mathbf{u}}) \cdot \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} = d\mathbf{l} \cdot \left(\hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} \right) \quad (3.4)$$

Además, aplicando el teorema de Stokes obtenemos la razón de cambio a través de la frontera ∂A dentro del área A . Ver apéndice.

$$\frac{dN_A}{dt} = - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{R}} \cdot [\Omega P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \quad (3.5)$$

Lo anterior, es la razón de cambio a través de la frontera ∂A .

De acuerdo a los resultados obtenidos, sumamos la razón de cambio al exterior de W y A :

$$\frac{dN(t)}{dt} = \frac{dN_W(t)}{dt} + \frac{dN_A(t)}{dt} \quad (3.6)$$



$$\begin{aligned}\frac{dN(t)}{dt} &= - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \nabla_r [\mathbf{v}P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{R}} \cdot [\Omega P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \\ &= - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \left[\nabla_r (\mathbf{v}P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)) + \hat{\mathbf{R}} \cdot [\Omega P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \right]\end{aligned}$$

Comparando con la ec.(3.2) encontramos la forma del cambio en el tiempo de la función de densidad de probabilidad para una barra:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) = - \nabla_r [\mathbf{v}P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] + \hat{\mathbf{R}} \cdot [\Omega P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \quad (3.7)$$

Para un sistema que contienen N barras:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}) = - \sum_{j=1}^N \{ \nabla_j \cdot [v_j P] + \hat{\mathbf{R}}_j \cdot [\hat{\Omega}_j P] \} \quad (3.8)$$

Como último paso, las velocidades traslacionales y rotacionales se expresan en términos de las funciones de coordenadas del espacio fase, despreciando las interacciones hidrodinámicas entre barras.

La relación importante para expresar las velocidades en términos de las funciones fase, es la ecuación de equilibrio de fuerzas.

En la escala de tiempo browniano (escala de tiempo en la que se desprecian fuerzas inerciales), las coordenadas de los momentos traslacionales y angulares de la partícula browniana están relajadas en el equilibrio térmico, junto con las moléculas del solvente. De modo que la fuerza y la torca total de cada partícula browniana es cero.

$$F_T = 0 = F_j^h + F_j^I + F_j^{Br} \quad (3.9)$$

$$T_T = 0 = T_j^h + T_j^I + T_j^{Br} \quad (3.10)$$

Las fuerzas y torcas que actúan sobre cada barra son tres:

- \mathbf{F}^h Fuerza hidrodinámica
- \mathbf{T}^h Torca hidrodinámica
- \mathbf{F}^{Br} Fuerza browniana
- \mathbf{T}^{Br} Torca browniana
- \mathbf{F}^I Fuerza de interacción directa
- \mathbf{T}^I Torca de interacción directa



La fuerza directa (\mathbf{F}^I) es menos el gradiente de la energía potencial total φ del ensamble de partículas brownianas:

$$\mathbf{F}_j^I = -\nabla_j \varphi(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N) \quad (3.11)$$

Mientras que la torca directa (\mathbf{T}^I) es menos el rotacional de la energía potencial total del ensamble de partículas brownianas:

$$\mathbf{T}^I = -\widehat{\mathbf{R}}\varphi \quad (3.12)$$

Despreciando las interacciones hidrodinámicas, la torca y la fuerza hidrodinámica son iguales a la fuerza de fricción de la barra con el solvente:

$$\mathbf{F}_j^h = -(\gamma_{\parallel} \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + \gamma_{\perp} [\mathbf{I} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}]) \cdot \mathbf{v}_c \quad (3.13)$$

donde $\hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}$ denota el producto punto diádico de la orientación y \mathbf{v}_c la velocidad del centro de masa. Además, γ_{\parallel} y γ_{\perp} son los coeficientes de fricción para el movimiento paralelo y perpendicular, respectivamente. Se encuentran relacionados como $\gamma_{\perp} = 2\gamma_{\parallel}$ donde $\gamma_{\parallel} = \frac{2\pi\eta_0 L}{\ln(L/D)}$.

La torca debida a la fricción con el solvente es igual a:

$$\mathbf{T}_j^h = -\gamma_r \Omega_j \quad (3.14)$$

donde γ_r es el coeficiente de fricción rotacional $\gamma_r = \frac{1}{12}L^2$ donde L es la longitud de la barra.

Sustituyendo en la eq. (3.9) la eq.(3.11) y la eq. (3.13) obtenemos:

$$0 = -\underbrace{(\gamma_{\parallel} \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + \gamma_{\perp} [\mathbf{I} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}])}_{\gamma_T} \cdot \mathbf{v}_c - \nabla_j \varphi(\mathbf{r}^N(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N) + \mathbf{F}_j^{Br} \quad (3.15)$$

y sustituyendo en la eq. (3.10) la eq. (3.12) y la eq.(3.14):

$$0 = -\gamma_r \Omega_j - \widehat{\mathbf{R}}_j \varphi + \mathbf{T}_j^{Br} \quad (3.16)$$

Despejamos las velocidades de las ecuaciones (3.15) y (3.16):

$$\mathbf{v}_j = (-\nabla_j \varphi + \mathbf{F}_j^{Br}) \gamma_T^{-1} \quad (3.17)$$

$$\Omega = (\mathbf{T}_j^{Br} - \widehat{\mathbf{R}}_j \varphi) \gamma_r^{-1} \quad (3.18)$$

donde \mathbf{v}_j es la velocidad translacional y Ω la velocidad rotacional.

En ausencia de flujo, para un tiempo infinito, cuando la suspensión alcanza el equilibrio $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$, la función de densidad de probabilidad es proporcional a la exponencial de Boltzmann:

$$P^{eq} \approx \exp\{-\beta\varphi\} \quad (3.19)$$



Si tomamos la eq.(3.8) en equilibrio, sustituimos la velocidad translacional eq.(3.17) y rotacional eq. (3.18):

$$0 = -\sum_{j=1}^N \left\{ \overbrace{\gamma_T^{-1} \nabla_j \cdot [\nabla_j \phi - \mathbf{F}_j^{Br}]}^{\text{parte translacional}} P + \overbrace{\gamma_r^{-1} \hat{\mathbf{R}}_j \cdot [\mathbf{T}_j^{Br} - \hat{\mathbf{R}}_j \phi]}^{\text{parte rotacional}} P \right\} \quad (3.20)$$

Para que la ecuación anterior sea cero, tanto su parte translacional como su parte rotacional deberán ser cero. A continuación, analizamos las dos partes individualmente.

• **Parte translacional:**

$$\gamma_T \nabla [\nabla_j \phi - \mathbf{F}_j^{Br}] P = 0 \implies \nabla_j \phi = \mathbf{F}_j^{Br} \quad (3.21)$$

Se propone que la fuerza browniana tenga la siguiente forma $\mathbf{F}_j^{Br} = -k_\beta T \nabla_j \ln P$, tomando en cuenta que P es proporcional a la exponencial de Boltzmann:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_j^{Br} &= -k_\beta T \nabla_j \ln P \\ &= -k_\beta T \nabla_j (-\beta \phi) = \nabla_j \phi \end{aligned}$$

Con ésta propuesta, tenemos ya la fuerza browniana, que sustituimos en la velocidad translacional eq.(3.17)

$$\mathbf{v}_j = (\nabla_j \phi + k_\beta T \nabla_j \ln P) \gamma_T^{-1} \quad (3.22)$$

Considrenado que $\gamma_T^{-1} = \frac{1}{\gamma_\parallel} \hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{u}} + \frac{1}{\gamma_\perp} [\hat{I} - \hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{u}}]$ podemos escribir la velocidad translacional en término del producto diádico del vector director $\hat{\mathbf{u}}$ del eje de la barra.

$$\mathbf{v}_j = -\frac{3}{4} \overline{D} (\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{u}} + \hat{I}) (\beta \nabla \phi + \nabla_j \ln P) \quad (3.23)$$

donde \hat{I} es el tensor unitario y $\overline{D} = \frac{4}{3} D_\perp$, D_\perp es el coeficiente de difusión perpendicular relacionado al coeficiente de difusión paralela como $D_\perp = \frac{1}{2} D_\parallel$ $D_\parallel = \frac{k_\beta T \ln(L/D)}{2\pi\eta_0 L}$ aquí, L es la longitud y D el diámetro de la barra k_β la constante de bolzmann, T la temperatura y η_0 es la viscosidad del solvente. Ver apéndice.

• **Parte rotacional:**

Se propone que la torca browniana sea de la siguiente forma $\mathbf{T}_j^{Br} = -k_\beta T \hat{\mathbf{R}}_j \ln P$, sustituimos en la velocidad rotacional eq.(3.18).Ver apéndice ().

$$\Omega_j = -D_r (\hat{\mathbf{R}}_j \ln P + \beta \hat{\mathbf{R}}_j \phi) \quad (3.24)$$

donde D_r es el coeficiente de difusión rotacional $D_r = \frac{3k_\beta}{\pi\eta_0 L^3}$



Finalmente, sustituimos en la eq. (3.7) las ecuaciones (3.23) y (3.24):

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N) = - \sum_{j=1}^N \left\{ -\frac{3}{4} \overline{D} \nabla_j \left((\hat{\mathbf{u}}_j \hat{\mathbf{u}}_j + \hat{I}) (\beta \nabla_j \varphi + \nabla_j \ln P) p \right) - D_r \hat{\mathbf{R}}_j \cdot (\hat{\mathbf{R}}_j \ln P + \beta \hat{\mathbf{R}}_j \varphi) P \right\} \quad (3.25)$$

Si tenemos presente lo siguiente:

$$(\hat{\mathbf{R}}_j \ln P) P = \hat{\mathbf{R}}_j P \quad \text{y} \quad \nabla_j \ln P) P = \nabla_j P$$

Sustituimos en la eq. (3.25) y obtenemos lo siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N) = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{3}{4} \overline{D} \nabla_j (u_j u_j + \mathbf{I}) (\beta P \nabla_j \varphi + \nabla_j P) + D_r \hat{\mathbf{R}}_j \cdot (\hat{\mathbf{R}}_j P + \beta P \hat{\mathbf{R}}_j \varphi) \right\} \quad (3.26)$$

Ésta es la *Ecuación de Smoluchowski* para barras muy largas, delgadas y rígidas, donde las interacciones hidrodinámicas son despreciadas. La ecuación se compone de dos partes, la traslacional y rotacional. De ésta ecuación sólo nos interesará la parte rotacional de una sola partícula con la que trabajaremos más adelante.

3.2. Autofactor de estructura

Estudiamos las transiciones de fase isotropa y nemática de partículas coloidales en forma de barra a través de los parámetros de orden, seguimos la propuesta de la referencia [7], que se basa en el análisis del autofactor de estructura orientacional estático, que está escrito en términos de los parámetros de orden.

Para encontrar la forma del autofactor de estructura comenzamos con la definición del tensor orientacional, que está construido por el vector unitario en la dirección del eje de simetría de la *l*th molécula al tiempo *t*. El tensor orientación dependiente del tiempo está dado por:

$$Q(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \frac{1}{2} [3\hat{\mathbf{u}}_l(t)\hat{\mathbf{u}}_l(t) - \mathbf{I}] \quad (3.27)$$

donde \mathbf{I} es el tensor unitario y $\hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}$ representa el producto diádico.

El factor de estructura $F^{self}(t)$ se puede medir a través de experimentos de dispersión de luz polarizada usando geometría VH (vertical horizontal), en este arreglo experimental, la radiación incidente se polarizada en la dirección $\hat{\mathbf{k}}$ y la dispersada en la dirección $\hat{\mathbf{j}}$, esto significa que, $\hat{\mathbf{n}}_s = \hat{\mathbf{k}}$ y $\hat{\mathbf{n}}_0 = \hat{\mathbf{j}}$. (Véase la Fig.(3.2))

La autocorrelación del tensor orientación está escrito como:

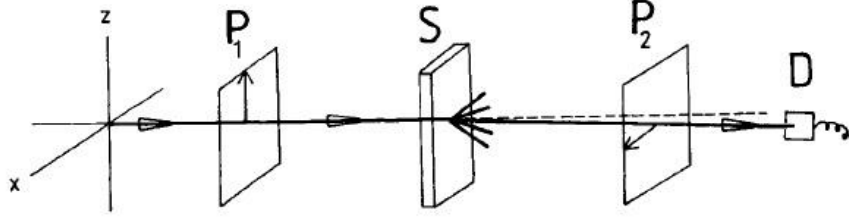


Figura 3.5: Arreglo experimental para el experimento de dispersión donde P_1 y P_2 son los polarizadores, S el dispersor y D el detector.

$$F(\mathbf{k}, t) = \sum_{i,j} \langle (\hat{\mathbf{n}}_s(t) \cdot Q^i(t) \cdot \hat{\mathbf{n}}_0)(\hat{\mathbf{n}}_s \cdot Q^{j*}(t=0) \cdot \hat{\mathbf{n}}_0) \rangle e^{-k\mathbf{r}_{ij}} \quad \text{con } k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.28)$$

Tomamos la parte auto $i=j$ y estática ($t=0$)

$$F^{self}(t=0) = \sum_j \langle (\hat{\mathbf{n}}_s \cdot Q^i(0) \cdot \hat{\mathbf{n}}_0) \cdot (\hat{\mathbf{n}}_s \cdot Q^{j*}(t=0) \cdot \hat{\mathbf{n}}_0) \rangle \quad (3.29)$$

donde $\hat{\mathbf{n}}_0$ y $\hat{\mathbf{n}}_s$ son los vectores unitarios en la dirección de la polarización y la luz incidente y detectada, respectivamente. El asterisco denota el conjugado complejo del tensor orientación.

Resolviendo la ecuación llegamos a lo siguiente:

$$F^{self}(t=0) = 1 + \frac{5}{7} \langle p_2 \rangle - \frac{12}{7} \langle p_4 \rangle \quad (3.30)$$

El autofactor de estructura estático se escribe en término de los parámetros de segundo y cuarto orden. De la representación geométrica de dicha ecuación podemos encontrar los dos puntos críticos, el primero corresponde a su valor máximo y el segundo al punto donde hay un cambio de curvatura. Estos puntos nos permiten encontrar las transiciones de fase.

3.3. Autodifusión orientacional

Para calcular el coeficiente de difusión a tiempos cortos se usa la metodología propuesta en la referencia [7]. Se calcula $F^{self}(t)$ asumiendo que la ecuación general de Smoluchowski describe la dinámica de los coloides. Entonces, el desarrollo temporal de la densidad de orientación está dada por:

$$Q(t) = e^{tO_s(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N)} Q(t=0) \quad (3.31)$$



donde $O_s(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N)$ es el operador adjunto de Smoluchowski. Considerando la parte que corresponde a la parte rotacional en ausencia de interacciones hidrodinámicas, el operador adjunto es:

$$O_s(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N) = \sum \left[\hat{\mathbf{R}}_j - \beta(\hat{\mathbf{R}}_j)\Phi(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N) \right] \cdot D_{rot}^0 \hat{\mathbf{R}}_i \quad (3.32)$$

Aquí $\hat{\mathbf{R}}_j$ es el operador gradiente angular, $1/\beta$ es la energía térmica, $\Phi(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N)$ es la energía potencial total del problema de N cuerpos debida a las interacciones directas y D_{rot}^0 es el coeficiente de difusión auto-orientacional a tiempos cortos para una molécula libre.

Haciendo una expansión en serie de Taylor de la densidad de orientación dependiente del tiempo eq. (3.28) y usando la ec. (3.27), la correlación auto-dinámica de la densidad orientación es:

$$F^{self}(t) = F^{self}(0) + D_{short}^{self}(Y)t + O(t^2) \quad (3.33)$$

donde $F^{self}(t=0)$ es el autofactor de estructura orientacional estático y $D_{short}^{self}(Y)$ es el coeficiente de auto-difusión orientacional, despreciando interacciones hidrodinámicas a tiempos cortos considerando el término lineal:

$$\frac{D_{short}^{self}(Y)}{6D_{rot}^0} = 1 + \frac{5}{14} \langle p_2(\hat{u}) \rangle + \frac{8}{7} \langle p_4(\hat{u}) \rangle \quad (3.34)$$

Aquí Y representa la propiedad con la cual se realiza el ordenamiento y $p_l(\hat{u})$ es el polinomio de Legendre y su promedio es el parámetro de orden correspondiente, definido por:

$$\langle p_l(\hat{u}) \rangle = \int d\hat{u} p_l(\hat{u}) P_1^{eq}(\hat{u}) \quad (3.35)$$

Aquí $P_1^{eq}(\hat{u})$ es la densidad de probabilidad en equilibrio de un cuerpo que se obtiene de la solución a la ecuación de probabilidad.

3.4. El parámetro de orden orientacional

A concentraciones altas, donde las interacciones entre barras son importantes, puede ocurrir una transición de fase de una distribución isotropa de orientaciones a un estado nemático ordenado. Para cada estado ordenado el grado de orden orientacional varía, dependiendo de la concentración de barras y de la razón de flujo. Presentamos el llamado parámetro de orden orientacional, quien mide el grado de orden orientacional.

La medida más simple para el grado de orientación puede ser pensado como $\langle \cos\theta \rangle = \langle \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \rangle$ donde θ es el ángulo formado entre el vector director del eje largo de la barra y la dirección preferencial en la que se ordenan, el punto entre los vectores



representa el producto interno, sin embargo, debido a la simetría, la orientación $+\hat{\mathbf{u}}$ es igualmente probable que ocurra como la orientación $-\hat{\mathbf{u}}$, así que $\langle \hat{\mathbf{u}} \rangle = 0$.

La siguiente manera más simple es $\langle \cos^2\theta \rangle = \langle \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} \rangle : \hat{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{n}}$ donde los dos puntos representa la doble contracción de los tensores, por lo tanto, la forma más simple que represente el estado orientacional es el llamado tensor parámetro de orden orientacional.

$$\mathbf{S} = \langle \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} \rangle = \int d\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} P(\hat{\mathbf{u}}, t) \quad (3.36)$$

donde la integración se realiza bajo la superficie de la esfera unitaria, $P(\hat{\mathbf{u}})$ es la función de densidad de probabilidad para la orientación de una barra, que, puede obtenerse de la ecuación de Smoluchowski.

Para conocer la información que se obtiene de \mathbf{S} , realizamos lo siguiente:

Sea $\hat{\mathbf{e}}$ un vector unitario, y sea θ el ángulo entre la dirección preferente y la orientación $\hat{\mathbf{n}}$ de una barra. Definimos la función f :

$$f = \langle \cos^2\theta \rangle = S : \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}} = S_{mn} \hat{\mathbf{e}}_m \hat{\mathbf{e}}_n \quad (3.37)$$

Dado que la dirección más probable de $\hat{\mathbf{u}}$ es a lo largo del director, es evidente que el vector unitario $\hat{\mathbf{e}}$ que maximice a f es el mismo director. Maximizamos a f de acuerdo al principio de Lagrange, bajo la constricción de que $\hat{\mathbf{e}}$ sea un vector unitario $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}} = 1$. Ver apéndice.

$$f^* = f - \lambda \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}} = (S_{mn} - \lambda \delta_{mn}) \hat{\mathbf{e}}_m \hat{\mathbf{e}}_n \quad (3.38)$$

Maximizamos a f^* respecto a $\hat{\mathbf{e}}$ $\frac{\partial f^*}{\partial \hat{\mathbf{e}}} = 0$ y obtenemos que:

$$\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{e}} = \lambda \hat{\mathbf{e}} \quad (3.39)$$

Haciendo el producto interno del lado izquierdo, obtenemos que:

$$\lambda = \mathbf{S} : \hat{\mathbf{e}}\hat{\mathbf{e}} \quad (3.40)$$

El mayor eigenvalor de \mathbf{S} es $\frac{1}{3}$ en el estado isótropo ($\mathbf{S} = \frac{1}{3}\mathbf{I}$) y es igual a 1 para un estado perfectamente alineado ($\mathbf{S} = \hat{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{n}}$).

El mayor eigenvalor de \mathbf{S} representa el grado de alineamiento, y se refiere como el parámetro de orden orientacional escalar.

Comunmente relacionamos al parámetro de orden orientacional escalar con el promedio del polinomio de Legendre.

$$P_2 = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{1}{2}[3 \langle \cos^2\theta \rangle - 1] = \frac{1}{2}[3\lambda - 1] \quad (3.41)$$



La razón para utilizar éste parámetro de orden es que es igual a 0 para un estado isótropo e igual a 1 para un estado perfectamente alineado.

Capítulo 4

Modelo y parámetros de orden

Consideremos partículas coloidales no cargadas en forma de cilindros muy delgados y largos dentro de un solvente con longitud L y diámetro D y una fracción de volumen Φ (es la razón entre el volumen de una partícula y el volumen total del contenedor). El aspecto importante de considerar cilindros sin carga es que en cierta concentración se alinean en cierta dirección (vea la Fig.(4.1))

Para determinar la concentración en la que se presenta el cambio de fase, debemos encontrar el factor de estructura, la autodifusión, el parámetro de orden nemático y la energía libre rotacional, los dos primeros están escritos en términos de los parámetros de orden de acuerdo al Cap. 3. Así que, en la primera sección de éste capítulo calculamos los parámetros de orden, a partir de la solución a la ecuación de Smoluchowski en equilibrio.

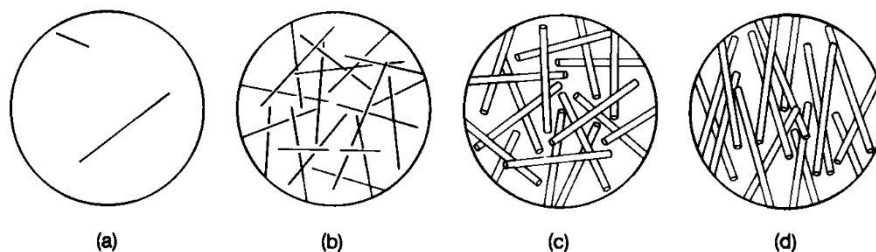


Figura 4.1: Cuatro regímenes de concentración de rodillos: a) solución diluida, b) solución semidiluida, c) solución concentrada isotrópica y d) solución concentrada nemática.

4.1. Parámetros de orden

De la parte rotacional de la ecuación de Smoluchowski eq. (3.26):

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_r \hat{R}^2 P(\hat{u}) + D_r \hat{R} P(\hat{u}) \cdot \vec{\tau} \quad (4.1)$$



donde $\vec{\tau}$ es la torca, dada por:

$$\vec{\tau} = -\widehat{R}V^{eff}(\widehat{u}) \quad (4.2)$$

El potencial de Maier-Saupe, es el modelo apropiado para la interacción de barras en equilibrio. Ver apéndice.

$$V^{eff}(\widehat{u}) = \frac{5}{2}\beta^{-1}\frac{L}{D}\phi \left[1 - \frac{3}{5}\mathbf{S} : \widehat{u}\widehat{u} \right] \quad (4.3)$$

donde $L\phi/D$ es la fracción de volumen y \mathbf{S} es el tensor parámetro de orden, donde $\mathbf{S} : \widehat{u}\widehat{u} = \frac{1}{2}(\lambda - 1) + \frac{1}{2}(3\lambda - 1)\cos^2\theta$. Ver apéndice.

Para un coloide homogéneo:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 - \lambda) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(1 - \lambda) & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

donde λ es el mayor eigenvalor de \mathbf{S} conocido como parámetro de orden nemático.

Encontrando la función de densidad de probabilidad en equilibrio igualando la ecuación anterior a cero, la solución es:

$$P^{eq}(\widehat{u}) = cte e^{-\beta V^{eff}(\widehat{u})} \quad (4.5)$$

Colocando el valor de la constante de normalización, la solución está dada por:

$$P_1^{eq}(\theta) = \frac{\sqrt{5}\sqrt{\frac{L(1-3\lambda)\phi}{D}}}{4\pi^{3/2}Erf\left[\frac{1}{2}\sqrt{5}\sqrt{\frac{L(1-3\lambda)\phi}{D}}\right]} \exp\left\{\frac{5}{4}\phi\frac{L}{D}(3\lambda - 1)\cos^2\theta\right\} \quad (4.6)$$

Aquí $Erf\{\dots\}$ es la función error imaginaria. Con esta expresión somos capaces de calcular los parámetros de orden, y consecuentemente, podemos analizar el alineamiento de las barras y la transición Isótropa-Nemática.

De la definición de parámetro de orden ec.(3.32) calculamos el parámetro de segundo y cuarto orden.

4.2. Parámetro de orden nemático λ

Ahora, se obtendrá de dos formas el parámetro de orden nemático λ , una desde el punto de vista termodinámico (T) y la otra de una aproximación cinética (K). Para el primero, la minimización de la energía libre es considerada mientras que para el segundo la solución de la ecuación de Smoluchowski.



4.2.1. Aproximación termodinámica

Se usa la aproximación termodinámica de Doi y Edwards [3]. Esta se basa en la descripción de Gennes, quien asume que la dinámica nemática, es descrita esencialmente por la teoría de Landau de transiciones de fase y propone una ecuación fenomenológica no lineal para el tensor parámetro de orden $S_{\alpha\beta}$:

$$\frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial t} = -L \frac{\partial A}{\partial S_{\alpha\beta}} \quad (4.7)$$

Aquí L es un coeficiente cinético fenomenológico y A es la energía libre. Cerca del punto de transición, $S_{\alpha\beta}$ es pequeña así que A puede expandirse en serie con respecto a $S_{\alpha\beta}$.

Durante una serie de pasos para derivar una ecuación cerrada para $S_{\alpha\beta}$, encuentran que la ec. (4.7) se puede escribir de la forma siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta}(\mathbf{S}) \quad (4.8)$$

donde

$$F_{\alpha\beta} = -6D_r \left[\left(1 - \frac{U}{3}\right) S_{\alpha\beta} - U \left(S_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} S_{\mu\nu}^2 \right) + U S_{\alpha\beta} S_{\mu\nu}^2 \right] \quad (4.9)$$

Las ecuaciones (4.8) y (4.9) dan una forma especial a la ecuación (4.7) de la teoría de Landau-de Gennes. Aunque la validez de la teoría de Landau de Gennes es usualmente limitada únicamente para el estado débilmente ordenado, la ec. (4.8) puede ser usada para un estado altamente ordenado.

Aunado a esto, sustituyendo la ec. (4.9) dentro de la ec. (4.8) obtenemos:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -6\bar{D}_r \left[\left(1 - \frac{U}{3}\right) S - \frac{U}{3} S^2 + \frac{2}{3} U S^3 \right] \quad (4.10)$$

o

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -6\bar{D}_r \frac{\partial}{\partial S} A(S, U) \quad (4.11)$$

donde:

$$A(S, U) = \left(1 - \frac{U}{3}\right) S - \frac{U}{3} S^2 + \frac{2}{3} U S^3 \quad (4.12)$$

Dado que $\bar{D}_r > 0$, la ecuación (4.12) indica que el cambio en S ocurre en la dirección donde decrece $A(S, U)$. En particular, el valor de equilibrio de S se determina del mínimo de $A(S, U)$. Entonces $A(S, U)$ juega el rol de la energía libre. Por lo tanto, considerando el valor mínimo de la energía libre, se deduce el valor en equilibrio para λ , haciendo $S_{eq} = \lambda$ [3]:



$$\lambda = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{32 D}{9 L \phi} \right)^2 \quad (4.13)$$

Donde D es el diámetro, L la longitud del cilindro, respectivamente, y ϕ es la fracción de volumen. Ver apéndice.

4.2.2. Aproximación cinética

La segunda aproximación para λ se deriva de la parte rotacional de la ecuación de Smoluchowski eq. (4.1), sustituyendo el potencial de Maier-Saupe y operando con $\oint d\hat{u} \hat{u}\hat{u}(\dots)$, esto corresponde a la ecuación en equilibrio de Doi-Edwards para \mathbf{S} . En esta expresión, aparece el tensor polidiádico $\langle \hat{u}\hat{u}\hat{u}\hat{u} \rangle$. Finalmente, expresando este cuarto tensor en términos de \mathbf{S} , la ecuación para \mathbf{S} se encuentra:

$$0 = \mathbf{S} - \frac{1}{3}\mathcal{I} - \frac{3 L}{5 D}\phi [\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{S} : \mathbf{S}] \quad (4.14)$$

Usando la representación del tensor nemático eq. (4.4) encontramos la ecuación para λ :

$$0 = \lambda - \frac{1}{3} - \frac{3 L}{5 D}\phi \left\{ \lambda^2 - \left[\frac{1}{2}(1 - \lambda)^2 + \lambda^2 \right] \lambda \right\} \quad (4.15)$$

cuya solución es:

$$\lambda = \frac{1}{6} \left(3 + \frac{\sqrt{-40 + 9\frac{L}{D}\phi}}{\sqrt{\frac{L}{D}\phi}} \right) \quad (4.16)$$

4.3. Energía libre orientacional

Para un sistema homogéneo, en la ausencia de flujo, el tensor parámetro de orden orientacional \mathbf{S} tiene como definición la eq. (3.36) con λ el mayor eigenvalor de \mathbf{S} , que toma el valor de 1/3 para un estado isotrópico y 1, para un estado perfectamente alineado.

Considerando ña ecuación (4.1) operamos ambos lados con $\oint d\hat{u} \hat{u}\hat{u}$ considerando el potencial efectivo de Maier-Saupe, obtenemos la siguiente ecuación de movimiento:

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = -6D_r \left\{ \mathbf{S} - \frac{1}{3}\mathbf{I} - \frac{3 L}{5 D}\phi (\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} - (\mathbf{S} : \mathbf{S})\mathbf{S}) \right\} \quad (4.17)$$

donde la concentración se expresa en términos de la fracción de volumen reducido $\phi = (\pi/4)D^2L\bar{\rho}$ donde D es el diámetro y L la longitud de la barra, mientras que $\bar{\rho}$ es la densidad de las barras cilíndricas y el tensor polidiádico está expresado como:

$$\mathbf{S}^4 = \langle \hat{u}\hat{u}\hat{u}\hat{u} \rangle \quad (4.18)$$



Sustituyendo el tensor parámetro de orden en la ecuación anterior llegamos a la ecuación de movimiento para λ :

$$\frac{d\lambda}{dt} = -4D_r \left\{ -\frac{1}{2} + \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{4}K \right) \lambda - 3K\lambda^2 + \frac{9}{4}K\lambda^3 \right\} \quad (4.19)$$

donde K es la constante de proporcionalidad de la concentración de barras:

$$K = \frac{3\pi}{20}DL^2\rho = \frac{3}{5}\frac{L}{D}\phi \quad (4.20)$$

Los cambios temporales son controlados por las diferencias en la energía libre F, siempre que el sistema no esté demasiado lejos del equilibrio (estado estacionario).

$$\frac{d\lambda}{dt} \approx -\frac{dF(\lambda)}{d\lambda} \quad (4.21)$$

Entonces de las ec. (4.20) la expresión para la energía libres es:

$$F(\lambda) \approx -\frac{1}{2}\lambda + \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{8}K \right) \lambda^2 - K\lambda^3 + \frac{9}{16}K\lambda^4 \quad (4.22)$$

La energía libre se puede graficar como una función de λ para varios valores de la concentración de K, la gráfica se mostrará en la sección de resultados.

Capítulo 5

Resultados

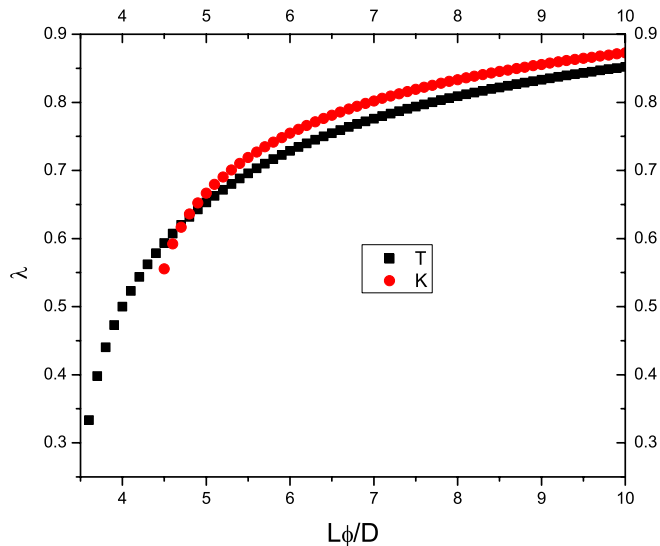


Figura 5.1: Parámetro de orden nemático en función de la fracción de volumen reducido por dos aproximaciones Termodinámica (T) y cinética (K).

Comparamos las gráficas de las dos aproximaciones que realizamos para el parámetro de orden nemático λ . En la figura (5.1) se puede observar las dos curvas que van creciendo cada vez que la fracción de volumen aumenta. Además, también podemos observar la condición que, para concentraciones muy altas λ tiende a 1.

De acuerdo a la ec. (3.27), cuyos parámetros de orden 2 y 4 se encuentran con la definición de la ec. (3.32), se obtiene la curva del factor de estructura, vea la figura (5.2), notamos que tiene dos puntos críticos. El máximo corresponde al punto donde ocurre la transición de fase isotropa-nemática. Este punto se obtiene igualando a cero la primera derivada de la ecuación del factor de estructura. Mientras que el segundo punto crítico nos dice que después de esa concentración el sistema alcanza un estado

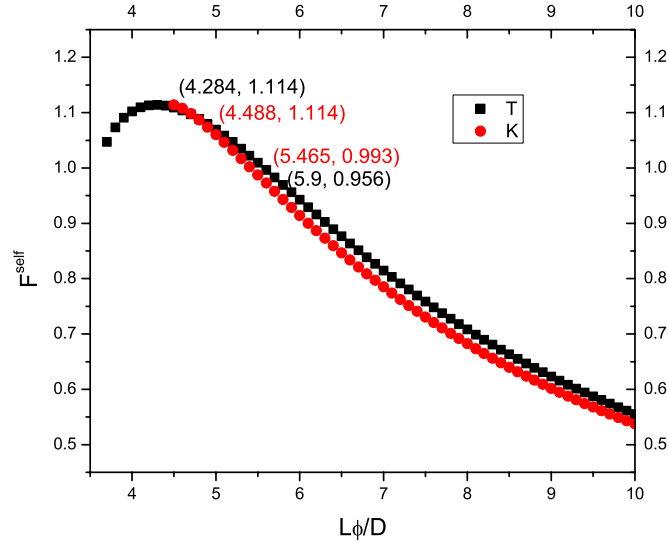


Figura 5.2: Autofactor de estructura orientacional como función de la fracción de volumen reducida, por dos aproximaciones (T) termodinámica y (K) cinética.

estable de la fase nemática, y se obtiene igualando a cero la segunda derivada. En la figura (5.3) mostramos la curva de la difusión orientacional, se observa que la difusión aumenta cuando la concentración también lo hace, esto nos indica que las barras se están orientando hacia una dirección preferente. La diferencia en los puntos iniciales de las gráficas, tanto del parámetro de orden nemático como la de autodifusión, son consecuencia de las aproximaciones realizadas.

En la fig.(5.4) presentamos la gráfica de la probabilidad en equilibrio respecto al ángulo θ para distintos valores de la fracción de volumen reducido. En ésta curva se observa que es más probable que las partículas forman un ángulo 0 y π entre el vector director del eje de la barra y la dirección preferencial.

En la curva de la figura (5.5) graficamos la segunda derivada de la probabilidad en equilibrio respecto al ángulo θ para distintos valores de la fracción de volumen reducida. A medida que la concentración aumenta, la gráfica de la segunda derivada de la probabilidad comienza a curvarse entre valores de $\frac{\pi}{4}$ y $\frac{3}{4}\pi$.

Finalmente, en la gráfica (5.6), se presenta la energía libre con respecto a λ para distintos valores de K . El cambio de fase isotropo-nemática está localizado en $K = \frac{8}{3}$, que corresponde a $\frac{L}{D}\varphi = 4.44$. Para tales valores, la curva de la energía libre presenta un primer máximo y mínimo, correspondiente al cambio de fase. Por otro lado, al aumentar la concentración, esta desaparece, hay un mínimo en la energía libre correspondiente a la fase nemática.

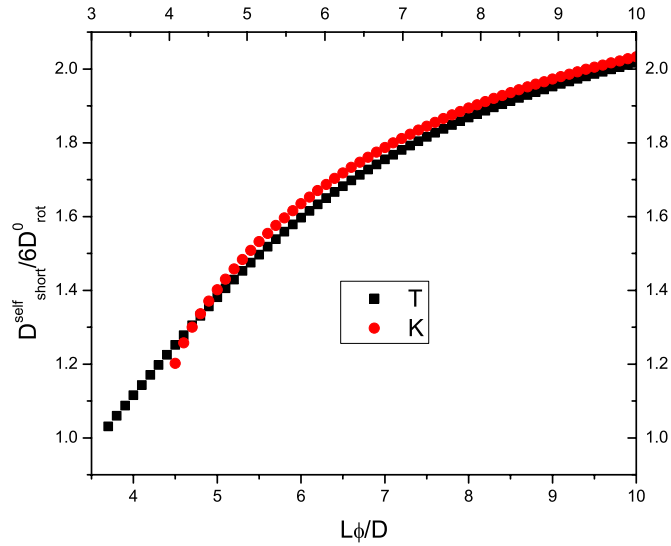


Figura 5.3: Coeficiente de difusión orientacional a tiempos cortos, como función de la fracción de volumen reducido para las dos aproximaciones termodinámico (T) y cinética (K).

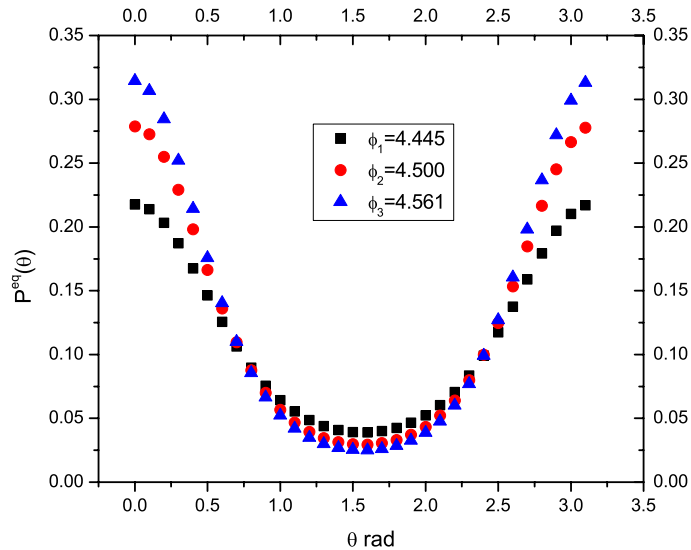


Figura 5.4: Función de densidad de probabilidad en función del ángulo θ en radianes. Donde θ es el ángulo entre el vector director de la barra y la dirección preferencial.

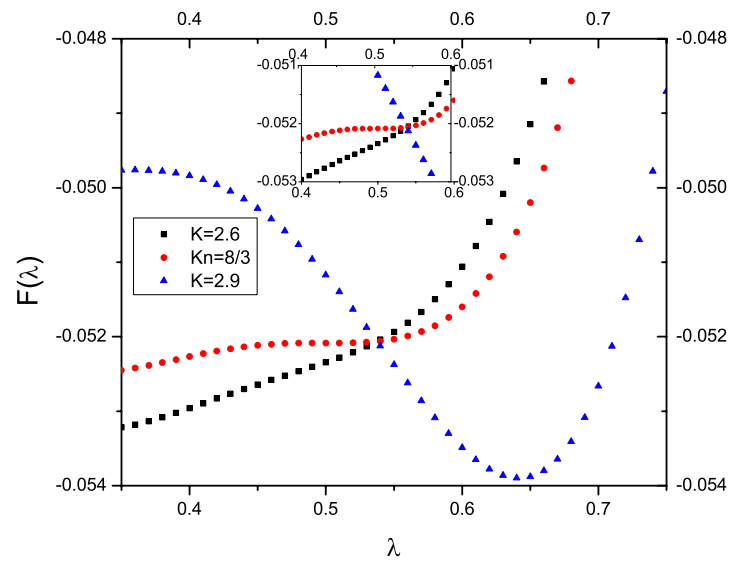


Figura 5.5: Energía libre orientacional como función de λ (el mayor eigenvalor de \mathbf{S}) para varias concentraciones.

Conclusiones

Aquí presentamos las conclusiones obtenidas relativas al estudio presentado en este trabajo de tesis. Analizando la gráfica de factor de estructura auto, encontramos que el máximo se presenta en la fracción de volumen reducida de 4.488 en el enfoque cinético, y de 4.284 en el termodinámico. En tales máximos se presenta el cambio de fase isotropo-nemático. En el trabajo de Onsager, la transición ocurre en una fracción de volumen reducida de 4.19 [6].

Otro de los resultados que obtuvimos se muestra en la gráfica de energía libre, en esta, el cambio de la fase isotropa a la nemática está localizada en la concentración donde se observa el primer máximo y mínimo de la energía libre. Que le corresponde una concentración de $K = \frac{8}{3}$. Esto corresponde a una fracción de volumen reducido de $\frac{L}{D}\varphi = 4.44$ en ésta fracción de volumen reducido ocurre la transición. Dicho valor se aproxima al resultado obtenido en los dos enfoques (termodinámico y cinético) y al de Onsager.

Apéndice

Cap.3 Sección 3.1

Considerando la propiedad que relaciona al producto punto y cruz:

$$(d\mathbf{l} \times \hat{\mathbf{u}}) \cdot \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} = d\mathbf{l} \cdot \left(\hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} \right) \quad (5.1)$$

Entonces la razón de cambio del flujo de punto a través de la frontera ∂A de A :

$$\begin{aligned} \frac{dN_A}{dt} &= - \int_W d\mathbf{r} \int_{\partial A} d\mathbf{l} \cdot (\hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \\ &\quad \text{Aplicando el teorema de Stokes : } \oint_{\partial A} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = \int_S \nabla \times \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = \oint_S \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} \\ &= - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{u}} \cdot [\nabla_{\hat{\mathbf{u}}} \times (\hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \\ &\quad \text{con } \hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla_{\hat{\mathbf{u}}} \times (\dots) = (\hat{\mathbf{u}} \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}}) \cdot (\dots) \\ &= - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} (\hat{\mathbf{u}} \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}}) \cdot (\hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \\ &\quad \text{sea } \Omega = \mathbf{u} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} \quad \hat{\mathbf{R}} = \hat{\mathbf{u}} \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}} \\ &= - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{R}} \cdot [\Omega P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \end{aligned}$$

$$\frac{dN_A}{dt} = - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{R}} \cdot [\Omega P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \quad (5.2)$$

2. Demostrar que $v_j = -\frac{3}{4} \overline{D} (\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{u}} + \mathbb{I}) (\beta \nabla_j \varphi + \nabla_j \ln P)$



$$\begin{aligned}
 v_j &= (\nabla_j \varphi + k_\beta T \nabla_j \ln P) \gamma_T^{-1} \\
 &\text{donde } \gamma_T^{-1} = \frac{1}{\gamma_{\parallel}} \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + \frac{1}{\gamma_{\perp}} [\mathbb{I} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}] \\
 &= -\beta (\nabla_j \varphi + k_\beta T \nabla_j \ln P) \left(\frac{1}{\gamma_{\parallel}} \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + \frac{1}{\gamma_{\perp}} (\mathbb{I} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}) \right) \beta^{-1} \\
 &D_{\parallel} = \frac{1}{\beta \gamma_{\parallel}} \quad D_{\perp} = \frac{1}{\beta \gamma_{\perp}} \\
 &= -(\nabla_j \varphi + \beta k_\beta T \nabla_j \ln P) \cdot (D_{\parallel} \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + D_{\perp} (\mathbb{I} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}})) \\
 &\text{Para barras muy largas y delgadas } D_{\parallel} = 2D_{\perp} \text{ y } \overline{D} = \frac{1}{3} [D_{\parallel} + 2D_{\perp}] = \frac{4}{3} D_{\perp} \\
 &= -(\beta \nabla_j \varphi + \beta k_\beta T \nabla_j \ln P) \cdot (2D_{\perp} \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + D_{\perp} (\mathbb{I} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}})) \\
 &= -(\beta \nabla_j \varphi + \nabla_j \ln P) \cdot (D_{\perp} \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + D_{\perp} \mathbb{I}) \\
 &= -\frac{3}{4} \overline{D} (\hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + \mathbb{I}) (\beta \nabla_j \varphi + \nabla_j \ln P) \\
 v_j &= -\frac{3}{4} \overline{D} (\hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + \mathbb{I}) (\beta \nabla_j \varphi + \nabla_j \ln P) \tag{5.3}
 \end{aligned}$$

3. Demostrar que $\Omega_j = -D_r (\hat{\mathbf{R}}_j \ln P + \beta \hat{\mathbf{R}}_j \varphi)$

Se propone que la torca browniana sea de la siguiente forma $\mathbf{T}_j^{Br} = -k_\beta T \hat{\mathbf{R}}_j \ln P$, sustituimos en la velocidad rotacional eq.(3.18).

$$\begin{aligned}
 \Omega_j &= \left(-k_\beta T \hat{\mathbf{R}}_j \ln P - \hat{\mathbf{R}}_j \varphi \right) \frac{1}{\gamma_r} \\
 &\text{con } D_r = \frac{k_\beta T}{\gamma_r} \\
 &= -\frac{1}{\beta \gamma_r} \left(k_\beta T \beta \hat{\mathbf{R}}_j \ln P + \beta \hat{\mathbf{R}}_j \varphi \right) \\
 &= -D_r \left(\hat{\mathbf{R}}_j \ln P + \beta \hat{\mathbf{R}}_j \varphi \right)
 \end{aligned}$$

Cap.3 Sección 3.4

$$f^* = f - \lambda \hat{\mathbf{e}}\hat{\mathbf{e}} = (S_{mn} - \lambda \delta_{mn}) e_m e_n \tag{5.4}$$

Entonces para maximizar a f^* respecto a $\hat{\mathbf{e}}$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f^*}{\partial \hat{\mathbf{e}}} &= \frac{\partial}{\partial e_k} (S_{mn} - \lambda \delta_{mn}) e_m e_n \\
 &= (S_{mn} - \lambda \delta_{mn}) (e_m \delta_{nk} + e_n \delta_{mk}) \\
 &= (S_{mn} - \lambda \delta_{mn}) e_m \delta_{nk} + (S_{mn} - \lambda \delta_{mn}) \delta_{mk} e_n \\
 &= S_{mn} e_m \delta_{nk} - \lambda e_m \delta_{mk} + e_n S_{mn} \delta_{mk} - \lambda S_{nk} e_n \\
 &= S_{mk} e_m - \lambda e_k + e_n \delta_{nk} e_n - \lambda e_k \\
 &= S_{mk} e_m + S_{nk} e_n - 2\lambda e_k \\
 &= 2S \cdot \hat{\mathbf{e}} - 2\lambda \hat{\mathbf{e}} = 0 \implies S \cdot \hat{\mathbf{e}} = \lambda \hat{\mathbf{e}}
 \end{aligned}$$

Haciendo el producto interno del lado izquierdo, entonces:

$$\lambda = \mathbf{S} : \hat{\mathbf{e}} \hat{\mathbf{e}} \quad (5.5)$$

Cap.4 Sección 4.1

De acuerdo a la definición de factor de estructura, quién es la medida de la respuesta de la densidad de un sistema inicialmente en equilibrio a una débil perturbación externa de longitud de onda $\frac{2\pi}{k}$:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho h(\mathbf{k}) \quad (5.6)$$

donde $h(\mathbf{k})$ es función de correlación total de todas las partículas.

$$g(\mathbf{r}) = 1 + h(\mathbf{r}) \quad (5.7)$$

Aquí $g(\mathbf{r})$ es la función de correlación.

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int h(r_{13}) c(1, 3) \quad (5.8)$$

Aplicamos la transformada de fourier a la ecuación anterior y obtenemos lo siguiente:

$$h(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) = \int d\mathbf{r} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} h(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) \quad (5.9)$$

De la parte rotacional de la ecuación de Smoluchowski para rodillos duros:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\hat{\mathbf{u}}, t) = D_r \hat{\mathbf{R}}^2 P(\hat{\mathbf{u}}, t) - D_r \beta \bar{\rho} \hat{\mathbf{R}} P(\hat{\mathbf{u}}_1, t) \cdot \underbrace{\hat{\mathbf{R}} \int d\hat{\mathbf{u}}_2 h(\mathbf{k} = 0, \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) P^0(\hat{\mathbf{u}}_1, t)}_{V^{eff}} \quad (5.10)$$

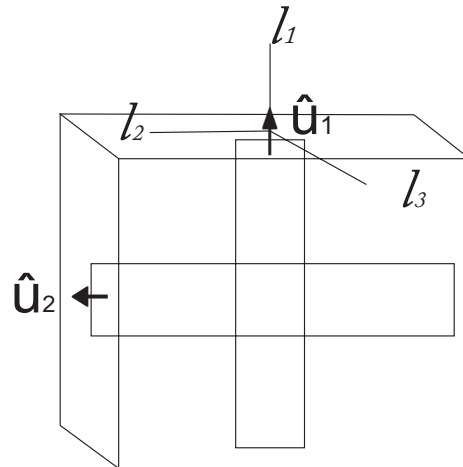


Figura 5.6: Se muestran la barra 1 y 2 con eje director $\hat{\mathbf{u}}_1$ y $\hat{\mathbf{u}}_2$, respectivamente. La partícula 1 dirigiéndose hacia \mathbf{l}_1 y la partícula 2 hacia \mathbf{l}_2 .

$$\begin{aligned}
 h(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) &= \int d\mathbf{r} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} h(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) \\
 h(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) &= -1 \\
 &= - \int d\mathbf{r} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} \\
 \bar{l}_1 &= l_1 \hat{\mathbf{u}}_1 \\
 \bar{l}_2 &= l_2 \hat{\mathbf{u}}_2 \\
 \bar{l}_3 &= l_3 \hat{l}_3 = l_3 \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2} \\
 &= - \int dr \, d\theta \, d\phi \, \sin\theta \, \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\sin\theta \cos\theta \hat{\mathbf{i}} + \sin\theta \sin\theta \hat{\mathbf{j}} + \cos\theta \hat{\mathbf{k}})\} \\
 &= -|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2| \int_{-L/2}^{L/2} dl_1 \int_{-L/2}^{L/2} dl_2 \int_{-D}^D dl_3 \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (l_1 \hat{\mathbf{u}}_1 + l_2 \hat{\mathbf{u}}_2 + l_3 \frac{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2})\} \\
 &= -|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2| \int_{-D}^D dl_3 \exp\{-\mathbf{k} \cdot l_3 \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\} \\
 &= -|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2| \underbrace{\int_{-D}^D dl_3 \exp\{-i\mathbf{k} \cdot l_3 \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\}}_{(a)} \cdot \underbrace{\int_{-L/2}^{L/2} dl_2 \exp\{-i\mathbf{k} \cdot l_2 \hat{\mathbf{u}}_2\}}_{(b)} \cdot \underbrace{\int_{-L/2}^{L/2} dl_1 \exp\{-i\mathbf{k} \cdot l_1 \hat{\mathbf{u}}_1\}}_{(c)}
 \end{aligned}$$

Resolvemos la integral (a):

$$\begin{aligned}
 \int_{-D}^D dl_3 \exp\{-i\mathbf{k} \cdot l_3 \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\} &= \frac{-1}{i\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot D \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\} \Big|_{-D}^D \\
 &= \frac{i}{\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}} \left[\exp\{-iD\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\} - \exp\{i\mathbf{k} \cdot D \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\} \right] \\
 &= \frac{i}{\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}} \left[\cos\left(D\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\right) - i\sin\left(D\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\right) - \cos\left(D\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\right) - i\sin\left(D\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\right) \right] \\
 &= 2D \overbrace{\frac{1}{D\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}} \sin\left(D\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\right)}^{J_0} \\
 &= 2DJ_0\left(D\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\right)
 \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\int_{-D}^D dl_3 \exp\{-i\mathbf{k} \cdot l_3 \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\} = 2J_0\left(D\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\right) \quad (5.11)$$

El mismo procedimiento se aplica para la solución a las integrales (b) y (c), obteniendo como resultado:

$$h(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) = -2D|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2| L^2 J_0\left(\frac{L}{2}\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{u}}_1\right) J_0\left(\frac{L}{2}\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{u}}_2\right) J_0\left(\frac{L}{2}\mathbf{k} \cdot \frac{|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|}{\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2}\right)$$

Consideramos $\mathbf{k} = 0$:

$$h(\mathbf{k} = 0, \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) = -2DL^2|\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2| \text{ donde } |\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2| = |\hat{\mathbf{u}}_1||\hat{\mathbf{u}}_2|\sin\gamma = |\hat{\mathbf{u}}||\hat{\mathbf{u}}'|\sin\gamma$$

Ahora, trabajamos con el doble producto diádico de las orientaciones de las partículas.

$$\hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} : \hat{\mathbf{u}}'\hat{\mathbf{u}}' = u_\alpha u_\beta u'_\beta u'_\alpha = (\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{u}}')^2 = 1 - \sin^2\gamma = |\hat{\mathbf{u}}_1 \times \hat{\mathbf{u}}_2|$$

$$\implies \sin^2\gamma = 1 - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} : \hat{\mathbf{u}}'\hat{\mathbf{u}}' \implies \sin\gamma = \sqrt{1 - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} : \hat{\mathbf{u}}'\hat{\mathbf{u}}'}$$

$$\begin{aligned}
 &= -2DL^2|\hat{\mathbf{u}}_1||\hat{\mathbf{u}}_2|\sin\gamma \\
 &= -2DL^2\sin\gamma \\
 &= -2DL^2\sqrt{1 - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} : \hat{\mathbf{u}}'\hat{\mathbf{u}}'}
 \end{aligned}$$

Esto es:

$$h(\mathbf{k} = 0, \hat{\mathbf{u}}_1, \hat{\mathbf{u}}_2) = -2DL^2\sqrt{1 - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} : \hat{\mathbf{u}}'\hat{\mathbf{u}}'} \quad (5.12)$$

El tensor de densidad orientacional se escribe también como:

$$q \approx \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} - \frac{1}{3}\mathbb{I} \quad (5.13)$$



Aquí \mathbb{I} es la matriz unitaria.

Si depejamos $\widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}}$ de la ec. (5.12).

$$\begin{aligned}
 |\widehat{\mathbf{u}} \times \widehat{\mathbf{u}}'| &= \left(1 - (q + \frac{1}{3}\mathbb{I}) : (q' + \frac{1}{3}\mathbb{I}) \right)^{\frac{1}{2}} & (5.14) \\
 (q + \frac{1}{3}\mathbb{I}) : (q' + \frac{1}{3}\mathbb{I}) &= (q : q') + \frac{1}{3}q : \mathbb{I} + \frac{1}{3}q' : \mathbb{I} + \frac{1}{9}\mathbb{I} : \mathbb{I} \\
 q : \mathbb{I} = 0 \quad y \quad \mathbb{I} : \mathbb{I} &= 3 \\
 &= (q : q') + \frac{1}{3}
 \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\begin{aligned}
 |\widehat{\mathbf{u}} \times \widehat{\mathbf{u}}'| &= \left(1 - (q : q' + \frac{1}{3}) \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2}{3} - q : q'} \\
 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{1 - \frac{3}{2}q : q'} \cong \frac{\pi}{4} \sqrt{1 - \frac{3}{2}q : q'} \\
 &\cong \frac{\pi}{4} \left(1 - \frac{3}{4}q : q' \right) \\
 &\cong \frac{\pi}{4} (\widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}} : \widehat{\mathbf{u}}'\widehat{\mathbf{u}}' - \frac{1}{3}\widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}} : \mathbb{I} - \frac{1}{3}\mathbb{I} : \widehat{\mathbf{u}}'\widehat{\mathbf{u}}' + \frac{1}{9}\mathbb{I} : \mathbb{I}) \\
 \widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}} : \mathbb{I} &= u_\alpha u_\beta \delta_{\alpha\beta} = u_\alpha u_\alpha = u_\alpha^2 = \widehat{\mathbf{u}} \cdot \widehat{\mathbf{u}} \\
 &\cong \frac{\pi}{4} \left(\widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}} : \widehat{\mathbf{u}}'\widehat{\mathbf{u}}' - \frac{1}{3}\widehat{\mathbf{u}} \cdot \widehat{\mathbf{u}} - \frac{1}{3}\widehat{\mathbf{u}}' \cdot \widehat{\mathbf{u}}' + \frac{1}{3} \right) \\
 &\cong \frac{\pi}{4} \left(\widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}} : \widehat{\mathbf{u}}'\widehat{\mathbf{u}}' - \frac{1}{3}(\widehat{\mathbf{u}} \cdot \widehat{\mathbf{u}} + \widehat{\mathbf{u}}'\widehat{\mathbf{u}}') + \frac{1}{3} \right)
 \end{aligned}$$

Así:

$$|\widehat{\mathbf{u}} \times \widehat{\mathbf{u}}'| \cong \frac{5}{6}\pi \left[1 - \frac{3}{5}\widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}} : \widehat{\mathbf{u}}'\widehat{\mathbf{u}}' \right] \quad (5.15)$$

Encontramos la forma del potencial efectivo del tipo Maier-Saupe:

$$\begin{aligned}
 V^{eff} &= \int d\widehat{\mathbf{u}}' [-2DL^2] \left(\frac{5}{16}\pi \right) \left[1 - \frac{3}{5}\widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}} : \widehat{\mathbf{u}}'\widehat{\mathbf{u}}' \right] P(\widehat{\mathbf{u}}', t) \\
 &= -\frac{5}{8}\pi DL^2 \int d\widehat{\mathbf{u}}' \left[1 - \frac{3}{5}\widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}} : \widehat{\mathbf{u}}'\widehat{\mathbf{u}}' \right] P(\widehat{\mathbf{u}}', t) \\
 &= -\frac{5}{8}\pi DL^2 \left[\int d\widehat{\mathbf{u}}' P(\widehat{\mathbf{u}}', t) - \frac{3}{5} \int d\widehat{\mathbf{u}}' \widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}} : \widehat{\mathbf{u}}'\widehat{\mathbf{u}}' P(\widehat{\mathbf{u}}', t) \right] \\
 &= -\frac{5}{8}\pi DL^2 \left[1 - \frac{3}{5}\widehat{\mathbf{u}}\widehat{\mathbf{u}} : \mathbf{S}(t) \right]
 \end{aligned}$$



Cap. 4 Sección 4.1

$$\text{Dem. } \mathbf{S} : \widehat{u\hat{u}} = \frac{1}{2}(\lambda - 1) + \frac{1}{2}(3\lambda - 1)\cos^2\theta$$

Sea:

$$\mathbf{S} : \mathbf{u}\mathbf{u} = S_{nm}u_mu_n = S_n\delta_{nm}u_mu_n$$

$$\text{sólo si } n = m \implies S_n u_n^2 = S_1 u_x^2 + S_2 u_y^2 + S_3 u_z^2$$

con

$$\begin{aligned}u_x &= \cos\phi \sin\theta \\u_y &= \sin\phi \sin\theta \\u_z &= \cos\theta\end{aligned}$$

Donde el parámetro de orden nemático es de la siguiente forma:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 - \lambda) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(1 - \lambda) & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{pmatrix}$$

\implies

$$\begin{aligned}S_{nm}u_mu_n &= S_n u_n^2 \\&= S_1(u_x^2 + u_y^2) + S_3 u_z^2 \\&= \frac{1}{2}(1 - \lambda) [\cos^2\phi \sin^2\theta + \sin^2\phi \sin^2\theta] + \lambda \cos^2\theta \\&= \frac{1}{2}(1 - \lambda)\sin^2\theta + \lambda \cos^2\theta\end{aligned}$$

Sea $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$

$$\begin{aligned}&= \frac{1}{2}(1 - \cos^2\theta) + \lambda \cos^2\theta \\&= \frac{1}{2}(1 - \cos^2\theta - \lambda + \lambda \cos^2\theta) + \lambda \cos^2\theta \\&= \frac{1}{2}(1 - \lambda) + \frac{1}{2}(3\lambda - 1)\cos^2\theta\end{aligned}$$

Tal que:

$$\mathbf{S} : \widehat{u\hat{u}} = \frac{1}{2}(1 - \lambda) + \frac{1}{2}(3\lambda - 1) \cos^2\theta \quad (5.16)$$



Cap. 4 Sección 4.2.1

Estudiemos el proceso de relajación usando la ecuación de la Teoría de Landau-de Gennes:

$$S_{\alpha\beta}(t) = S(t)(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) \quad (5.17)$$

Sustituyendo la ec. (5.16) en lado derecho derecho de la ec. (4.8):

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{\alpha\beta} = \frac{\partial S}{\partial t} \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) = F_{\alpha\beta}(\mathbf{S}) \quad (5.18)$$

con

$$F_{\alpha\beta} = -6D_r \left[\left(1 - \frac{U}{3} \right) S_{\alpha\beta} - U \underbrace{\left(S_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} S_{\mu\nu}^2 \right)}_{(d)} + U \underbrace{S_{\alpha\beta} S_{\mu\nu}^2}_{(e)} \right] \quad (5.19)$$

Realizando los cálculos para (d):

$$\begin{aligned} S_{\alpha\mu} S_{\beta\mu} &= S^2 (n_\alpha n_\mu - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\mu})(n_\beta n_\mu - \frac{1}{3}\delta_{\beta\mu}) \\ &= S^2 (n_\alpha n_\beta n_\mu^2 - \frac{1}{3}n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}n_\beta n_\alpha + \frac{1}{9}\delta_{\alpha\beta}) \quad n_\mu^2 = 1 \\ &= S^2 (n_\alpha n_\beta - \frac{2}{3}n_\alpha n_\beta + \frac{1}{9}\delta_{\alpha\beta}) \\ &= S^2 (\frac{1}{3}n_\alpha n_\beta + \frac{1}{9}\delta_{\alpha\beta}) \end{aligned}$$

Trabajando con (e):

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta} S_{\mu\nu}^2 &= S^3 (n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta})(n_\mu n_\nu - \frac{1}{3}\delta_{\mu\nu})^2 \\ &= S^3 (n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta})(n_\mu^2 n_\nu^2 - \frac{2}{3}n_\mu n_\nu \delta_{\mu\nu} + \frac{1}{9}\delta_{\mu\nu}^2) \quad \delta_{\mu\nu}^2 = 3 \\ &= S^3 (n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta})(n_\mu^2 n_\nu^2 - \frac{2}{3}n_\nu n_\nu + \frac{3}{9}) \quad n_\nu^2 = 1 \quad n_\mu^2 = 1 \\ &= S^3 \frac{2}{3} (n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) \\ &= \frac{2}{3} S^2 \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

Por lo tanto de (f):

$$\begin{aligned}
 S_{\alpha\mu}S_{\beta\mu} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3}S_{\mu\nu}^2 &= S^2\left(\frac{1}{3}n_\alpha n_\beta + \frac{1}{9}\delta_{\alpha\beta}\right) - \frac{2}{9}S^2\delta_{\alpha\beta} \\
 &= \frac{1}{3}S^2n_\alpha n_\beta + \frac{1}{9}\delta_{\alpha\beta} - \frac{2}{9}S^2\delta_{\alpha\beta} \\
 &= \frac{1}{3}S^2n_\alpha n_\beta - \frac{1}{9}\delta_{\alpha\beta}S^2 \\
 &= \frac{1}{3}S^2\left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right) \\
 &= \frac{1}{3}S\delta_{\alpha\beta}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo en la energía libre ec.(5.18):

$$\begin{aligned}
 F_{\alpha\beta} &= -6D_r \left[\left(1 - \frac{U}{3}\right)S_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}USS_{\alpha\beta} + \frac{2}{3}US^2S_{\alpha\beta} \right] \\
 &= -6D_r \left[\left(1 - \frac{U}{3}\right) - \frac{1}{3}US + \frac{2}{3}US^2 \right] S_{\alpha\beta}
 \end{aligned}$$

De:

$$\frac{\partial}{\partial t}S_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta}(\mathbf{S}) \quad \text{con} \quad S_{\alpha\beta} = S(t)\left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}S = -6D_r \left[\left(1 - \frac{U}{3}\right)S - \frac{U}{3}S^2 + \frac{2}{3}US^3 \right]$$

Aquí D_r es el coeficiente de difusión rotacional.

Si consideramos qué, el valor en equilibrio de S es determinado del mínimo de la energía libre, entonces igualamos a cero la energía libre y encontramos el valor de S_{eq}

$$S_{eq} = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{8}{3U}\right)^{1/2} \quad (5.20)$$

U es un parámetro proporcional a νbL^2 , $\phi = \frac{\nu\pi b^2 L}{4}$ y a su vez, $\nu \approx \frac{1}{bL^2}$. Entonces, haciendo $\lambda = S_{eq}$

$$\lambda = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{32}{9} \frac{D}{L\phi}\right)^{1/2} \quad (5.21)$$



Cap. 4 Sección 4.3

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda}{dt} &\approx -6\frac{4}{4}D_r\left\{\lambda - \frac{1}{3} - \overbrace{\frac{3}{5}\left(\frac{L}{D}\phi\right)}^K\left[\lambda^2 - \left(2\left(\frac{1}{4}\right)(1-\lambda)^2 + \lambda^2\right)\lambda\right]\right\} \\
&\approx -4D_r\left\{\frac{3}{2}\lambda - \frac{1}{2} - \frac{3}{2}K\left[\lambda^2 - \left(\frac{1}{2}(1-\lambda)^2 + \lambda^2\right)\lambda\right]\right\} \\
&\approx -4D_r\left\{-\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\lambda - \frac{3}{2}K\left[\lambda^2 - \frac{1}{2}(1-\lambda)^2\lambda - \lambda^3\right]\right\} \\
&\approx -4D_r\left\{-\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\lambda + \frac{3}{4}K\lambda - 3K\lambda^2 + \frac{9}{4}K\lambda^3\right\} \\
&\approx -4D_r\left\{-\frac{1}{2} + \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{4}K\right)\lambda - 3K\lambda^2 + \frac{9}{4}K\lambda^3\right\}
\end{aligned}$$

Para un sistema homogéneo $\frac{d\lambda}{dt} \approx -\frac{dF(\lambda)}{d\lambda}$. Entonces:

$$\frac{dF(\lambda)}{d\lambda} \approx -4D_r\left\{-\frac{1}{2} + \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{4}K\right)\lambda - 3K\lambda^2 + \frac{9}{4}K\lambda^3\right\} \quad (5.22)$$

Si integramos la ecuación obtenida anteriormente, obtenemos la ecuación para la energía libre:

$$F(\lambda) \approx -4D_r\left\{-\frac{1}{2}\lambda + \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{4}K\right)\frac{\lambda^2}{2} - K\lambda^3 + \frac{9}{16}K\lambda^4\right\} \quad (5.23)$$

Bibliografía

- [1] Jan K.G Dhont *An introduction to Dynamics of Colloids* Univ. de Utrecht The Netherlands 1996
- [2] Dhont Jan, Gompper Gerhard, M. Gerd, R. Dieter, V. Gerrit, Z. Reiner *Functional Soft Matter* 46th IFF Spring School 2015 (Forschungszentrum Jülich, 2015) Cap. B1.3
- [3] M. Doi S. F Edwards *The Theory of Polymer Dynamics* (Univ. de Nagoy, Univ. de Cambridge, 1994)
- [4] J. K. G. Dhont and W. J. Briels, *Colloids Surf.*,A 213,131 (2003).
- [5] J. K. G. Dhont and W. J. Briels, Chapter 3 in: *Soft Matter*, Vol 2, eds. G. Gompper and M. Schick, (Wiley-VCH, 2005).
- [6] L. Onsager, *Chem. Rev.* 13(1933) 73(Ver también *Phys. Rev.* 62(1942)558, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 51 (1949), 627).
- [7] O. Alarcón-Waess *J. Chem. Phys.* 132, 144902 (2010)
- [8] M. P. Lettinga. *Soft Matter. From Synthetic to Biological Material*, 39 th IFF Spring School, 2008 (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich 2008), Chap. D4
- [9] J. Antonio Cuesta Ruíz *Transición orientacional en modelos de cristales líquidos* Univ. Complutense de Madrid,1992