



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

Desarrollo y análisis de sistemas dipolares activos  
teórico-computacionales: Contrastando el formalismo de  
Smoluchowski con el modelo de Langevin para simulaciones

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADO EN FÍSICA**

por

Enrique Olea Vigil

Asesorado por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Puebla Pue.  
Noviembre de 2024



**Título:** Desarrollo y análisis de sistemas dipolares activos teórico-computacionales: Contrastando el formalismo de Smoluchowski con el modelo de Langevin para simulaciones

**Estudiante:** ENRIQUE OLEA VIGIL

COMITÉ

---

Dra. Beatriz Bonilla Capilla  
Presidente

---

Dr. Eduardo González Jiménez  
Secretario

---

Dr. José Eladio Flores Mena  
Vocal

---

Dra. Patricia Mendoza Méndez  
Suplente

---

Dr. Roberto Ramírez Sánchez  
Asesor



# Agradecimientos

A mis padres, **María de Lourdes Vigil Montaña** y **Rufino Eliseo Olea González**; por brindarme su apoyo incondicional. Sin ellos me hubiese sido imposible disfrutar de todo lo que me apasiona. Les estoy eternamente agradecido.

A todos mis profesores que ayudaron en mi formación académica; en especial a mi asesor, el **Dr. Roberto Ramírez Sánchez**, por su tutela y dedicación.

A mi abuela **Josefina Montaña**, y a mis hermanos; **Ada Lourdes** y **Miguel Ángel**, por la tolerancia y el apoyo que me han mostrado todos estos años.

A mis más cercanos amigos, **Jonathan Martínez**, **Jonathan Varela**, **Juan Chávez**, **Armando Aca**, **Kevin García**, **Rafael Cano**, **Gabriel Tejeda** y **Eduardo Santos** por acompañarme en este camino a lo largo de la carrera.

Por último, a mi honorable jurado por su atención y sus comentarios. Llevaré sus palabras conmigo el resto de mi trayecto.

A todos ustedes, por esto y muchas cosas más, les doy las gracias.

*“Quizás no hay mejor demostración de la soberbia humana que esta imagen distante de nuestro minúsculo mundo. Para mí, subraya nuestra responsabilidad de tratarnos más amablemente los unos a los otros y de preservar y apreciar el pálido punto azul, el único hogar que hemos conocido”*  
*Carl Sagan (1934 - 1996).*



# Índice general

Resumen	XI
Introducción	XIII
<b>1. Marco teórico y consideraciones metodológicas</b>	<b>1</b>
1.0.1. Fundamentos	1
1.0.2. Consideraciones adicionales	2
<b>2. Escalas de tiempo y caminata aleatoria</b>	<b>5</b>
2.1. Escalas de tiempo relacionadas con la masa (Régimen balístico)	5
2.1.1. Escala de tiempo de colisión molecular $\tau_c$	5
2.1.2. Escala de tiempo de relajación de momento $\tau_{MR}$	6
2.2. Caminata aleatoria	7
2.3. El régimen difusivo	9
2.3.1. Escala de tiempo difusiva o Browniana $t \gg \tau_{MR}$	9
2.3.2. Escala de tiempo de relajación configuracional $\tau_{CR}$	10
2.3.3. La escala de tiempo de relajación rotacional $\tau_{RR}$	10
<b>3. Formalismo de Smoluchowski</b>	<b>13</b>
3.1. La Función de Densidad de Probabilidad (PDF)	13
3.2. Posición y orientación de una partícula	13
3.3. Flujo de partículas	14
3.4. Ecuación de Continuidad para el movimiento traslacional y rotacional	16
3.5. Formalismo de Smoluchowski generalizado dentro de la escala difusiva	17
3.5.1. Ecuación de Smoluchowski	18
3.6. Formalismo de Smoluchowski para una partícula activa dentro de la escala difusiva	18
3.6.1. Desplazamiento cuadrático medio para una partícula activa tridimensional dentro de la escala difusiva	19
3.6.2. Desplazamiento rotacional cuadrático medio para una partícula activa bidimensional dentro de la escala difusiva	20
3.7. Un dipolo bajo los efectos de un campo magnético de acuerdo a Smoluchowski	21
<b>4. Formalismo de Langevin</b>	<b>23</b>
4.1. La Ecuación de Langevin	23
4.1.1. Simulación del movimiento browniano	23
4.2. Formalismo de Langevin para una partícula activa dentro de la escala difusiva	25
4.3. Formalismo de Langevin para una partícula activa dentro de la escala balística	26
4.4. Formalismo de Langevin para un sistema de múltiples partículas dipolares activas	26
4.5. Formalismo de Langevin para un sistema dipolar activo bajo la influencia de un campo magnético externo	28

<b>5. Resultados y análisis</b>	<b>31</b>
<b>6. Conclusiones</b>	<b>45</b>
<b>A. Teoremas, identidades y conceptos fundamentales</b>	<b>47</b>
A.1. Notación de constantes y operadores utilizados . . . . .	47
A.2. Teoremas e identidades del cálculo vectorial . . . . .	47
A.2.1. Teorema de Green . . . . .	47
A.2.2. Teorema de Gauss o Teorema de la Divergencia . . . . .	48
A.2.3. Teorema de Stokes . . . . .	48
A.3. Otras propiedades y desarrollos utilizados . . . . .	48
<b>B. Cálculo del MSD y el MSRD</b>	<b>49</b>
B.0.1. Desplazamiento cuadrático medio para una partícula browniana . . . . .	49
B.0.2. Desplazamiento rotacional cuadrático medio para una partícula con orientación	50
B.0.3. Cálculo del desplazamiento cuadrático medio para una partícula activa tri-	50
dimensional dentro de la escala difusiva . . . . .	
B.0.4. Cálculo del desplazamiento rotacional cuadrático medio para una partícula	52
activa bidimensional dentro de la escala difusiva . . . . .	
<b>C. Método de diferencias finitas</b>	<b>53</b>
<b>D. Cálculos aplicados a la interacción entre partículas brownianas</b>	<b>55</b>
D.1. Potencial de interacción entre partículas . . . . .	55
D.1.1. Cálculo de la fuerza de interacción entre partículas . . . . .	55
D.1.2. Cálculo de la torca de interacción entre partículas . . . . .	56
<b>E. Dipolos bajo la influencia de un campo magnético externo</b>	<b>59</b>
E.1. Fuerza ejercida sobre un dipolo por un campo magnético . . . . .	59
E.2. Torca ejercida sobre un dipolo por un campo magnético . . . . .	59
<b>F. Acerca de los códigos computacionales</b>	<b>63</b>
F.1. Parámetros utilizados en las simulaciones . . . . .	63
F.2. Código para la simulación de una partícula browniana unidimensional dentro de la	64
escala difusiva . . . . .	
F.3. Código para el cálculo del MSD para una partícula con actividad dentro de la escala	65
difusiva y la escala balística . . . . .	
F.4. Código para el cálculo de la correlación de la velocidad para una partícula con	69
actividad dentro de la escala difusiva . . . . .	
F.5. Código para simular un sistema de dipolos activos con actividad bajo los efectos de	73
un campo magnético . . . . .	
<b>Bibliografía</b>	<b>79</b>

# Índice de figuras

1.	Microscopía óptica aplicada a un sistema de partículas activas artificiales . . . . .	XIV
2.	Separación de partículas activas brownianas . . . . .	XV
3.	Separación de partículas activas acorde a su quiralidad . . . . .	XV
4.	Sedimentación invertida de partículas Janus por medio de un campo AC . . . . .	XVI
2.1.	Relajación del momento de una partícula Browniana . . . . .	6
2.2.	Distribución de probabilidad unidimensional para una partícula browniana . . . . .	8
2.3.	MSD como función del tiempo para una partícula browniana . . . . .	9
2.4.	Salto browniano de una partícula en una dimensión espacial . . . . .	9
3.1.	Vector de orientación y esfera unitaria . . . . .	14
3.2.	Microestados definidos como puntos dentro del volumen $\mathbb{R}^3$ . . . . .	14
3.3.	Microestados definidos como puntos sobre la superficie esférica unitaria $\mathbb{R}^2$ . . . . .	15
3.4.	Flujo de puntos rotacional . . . . .	16
3.5.	MSD de una partícula activa en la escala difusiva de forma experimental . . . . .	20
3.6.	MSRD para una esfera browniana dentro de la escala difusiva . . . . .	20
3.7.	PDF para un dipolo dentro de un campo magnético de acuerdo a Smoluchowski . . . . .	21
4.1.	Simulación del recorrido de una partícula browniana unidimensional . . . . .	24
4.2.	Múltiples recorridos unidimensionales brownianos . . . . .	24
4.3.	Potencial de Weeks-Chandler-Andersen contra la separación entre partículas . . . . .	27
4.4.	Dinámica de un sistema dipolar activo bajo los efectos de un campo $E_{ext}$ . . . . .	29
5.1.	MSD de una partícula activa en la escala difusiva de acuerdo a Smoluchowski . . . . .	31
5.2.	MSD de una partícula activa tridimensional en la escala difusiva de acuerdo a Langevin . . . . .	32
5.3.	MSD dentro de las escalas balística y difusiva para una partícula activa bidimensional . . . . .	33
5.4.	MSRD dentro de las escalas balística y difusiva para una partícula activa bidimensional . . . . .	34
5.5.	Contraste del Langevin y Smoluchowski para el MSD contra el tiempo . . . . .	35
5.6.	MSD para múltiples velocidades de actividad en la escala difusiva de acuerdo a Langevin para un intervalo de tiempo pequeño . . . . .	36
5.7.	MSD para múltiples velocidades de actividad en la escala difusiva de acuerdo a Langevin para tiempos largos . . . . .	37
5.8.	MSD para múltiples velocidades de actividad en la escala difusiva de acuerdo a Smoluchowski para tiempos largos . . . . .	38
5.9.	Autocorrelación de la velocidad para las escalas balística y difusiva . . . . .	39
5.10.	Autocorrelación para distintas velocidades en la escala difusiva . . . . .	40
5.11.	MSRD a tiempos largos en la escala difusiva para una partícula dipolar con actividad bajo la influencia de distintos valores del campo magnético. . . . .	41
5.12.	MSD dentro de las escalas balística y difusiva para un sistema de 5 partículas activas con interacción . . . . .	42

5.13. Comparación del MSRD para un sistema de 5 partículas activas dentro de la escala difusiva con o sin campo . . . . .	43
E.1. Arreglo inicial del sistema dipolar activo para un campo magnético externo en dirección vertical . . . . .	60

# Resumen

La presente tesis tiene como objetivo la descripción dinámica de un sistema activo de partículas Janus con carácter dipolar (tanto teóricamente hablando, como de manera computacional), teniendo en su punto de mira su posterior contraste y análisis. Para ello se tratan los fundamentos correspondientes al manejo de sistemas coloidales, tratando los rangos efectivos para sus escalas de tiempo a considerar, concretamente la escala de tiempo balística y la escala difusiva; partiendo desde el caso más sencillo (el de una partícula browniana sin actividad) hasta llegar a un caso más complejo que resulta de gran interés, como es el de un sistema de  $N$  dipolos activos interactuantes bajo la influencia de un campo magnético externo (para el caso del sistema analizado en la presente tesis, se consideraron 5 dipolos).

Tanto para la formulación del caso de una partícula, como durante su extrapolación para el caso de 5 partículas, se considera su dinámica browniana para la parte traslacional, así como su dinámica rotacional. Para ello se hace uso tanto del formalismo de Smoluchowski que enfatiza los resultados teóricos importantes (como es el caso del desplazamiento cuadrático medio y la autocorrelación para las velocidades); como del formalismo de Langevin que funge como medio para la vinculación de la parte teórica con la parte computacional, haciendo uso del método de diferencias finitas que discretiza las ecuaciones para la construcción de algoritmos que permiten la manipulación de las condiciones iniciales del sistema en cuestión, utilizando Mathematica<sup>®</sup> de Wolfram como medio para su posterior simulación y recopilación de resultados.



# Introducción

El siglo XIX fue un período de grandes avances en múltiples áreas de la física; tal es el caso de la mecánica estadística, que vio la luz de manera formal en dicho siglo. Aportes como los de Albert Einstein en 1905 sobre el movimiento Browniano, o las contribuciones fundamentales de Boltzmann, propiciaron el nacimiento de la mecánica estadística como una disciplina sistemática. A su vez y a partir de entonces, también se fue generando gran interés en el estudio de sistemas más concretos, como es el caso de los sistemas coloidales, cuya teoría continuó desarrollándose en el siglo XX. El estudio de estos sistemas eventualmente fue evolucionado; no obstante, los científicos de la época se dieron cuenta de que para poder describir sistemas más complejos que se encontraran fuera del equilibrio termodinámico habría que proponer nuevas alternativas, y como resultado de ello nació el reiterado interés por el estudio y desarrollo de una teoría que describiese aquellos que actualmente son conocidos como “sistemas activos”.

Un ejemplo particular y recurrente de materia activa es la materia viva. “Los sistemas vivos están persistentemente fuera de equilibrio: un organismo en equilibrio está muerto. Este persistente estado de desequilibrio se mantiene mediante el consumo continuo de energía. La comprensión física de los sistemas fuera de equilibrio es mucho más difícil que la de termodinámica bien establecida y aún quedan muchos fenómenos sorprendentes por descubrir. Esta será una de las áreas más interesantes de la física en las próximas décadas”. [1]

El estudio de sistemas activos fue tomando gran relevancia desde las últimas décadas del siglo XX, y ha continuado desarrollándose ahora en el siglo XXI. Fenómenos como la quimiotaxis en las bacterias, o el comportamiento emergente en aglomeraciones de partículas, células u otros organismos más complejos, que pueden conducir a la auto organización o al transporte selectivo, han llamado la atención de una gran parte de la comunidad científica, conduciendo como resultado a una extensa cantidad de investigaciones con el pasar de los años, teniendo como enfoque una amplia gama de finalidades.

Desde la implementación de micromotores; ya sea en forma de micronadadores, para fines biomédicos como método de administración de medicamentos a zonas muy específicas del cuerpo (de manera particular, “el uso de micronadadores para la detección puede, por ejemplo, contribuir al diagnóstico clínico o completar la administración específica de fármacos mediante el seguimiento de los efectos localizados inducidos por los fármacos” [2]) , o dando paso a la posibilidad de “construir nano-robots inteligentes en el futuro” [3]; hasta el desarrollo de la teoría a niveles más fundamentales para una futura mejor comprensión de sistemas complejos, como son el caso de la organización de tejidos celulares; así como del comportamiento colectivo y sincronizado, que puede servir para la construcción de sistemas inteligentes con la capacidad de trabajar colectivamente en tareas específicas, como si se tratasen de un enjambre; e incluso para comprender la relación entre la organización y los procesos neuronales con los pensamientos que emergen de los seres vivos.

“Un buen ejemplo para el comportamiento emergente es el cerebro. Las neuronas individuales son células bastante simples, similares a un transistor en electrónica. Pero si se acoplan más o menos 100 billones en el cerebro humano, comienzan a ser conscientes y a pensar. Este comportamiento emergente no es una propiedad propia de la neurona. Un ejemplo aún mejor es la vida misma. Un organismo consiste principalmente en hidrógeno, carbono y oxígeno. Mezcle 100 kilogramos juntos, agite bien, para que todo caiga en su lugar, y comienza a correr y a utilizar un celular”. [1]

La materia activa en general, es aquella que puede absorber energía de algún medio externo y transformarla en trabajo. Por ejemplo por medio de campos electromagnéticos, absorbiendo energía de fotones, o incluso apoyándose de un estímulo mecánico como puede ser la diferencia de presión debida a un gradiente químico en un proceso difusioforético cuando hablamos de partículas Janus. Esto ha permitido el desarrollo de múltiples técnicas experimentales para la manipulación de distintos tipos de partículas activas, que pueden ser sintéticas o materia viva (Normalmente haciendo uso de la microscopía).

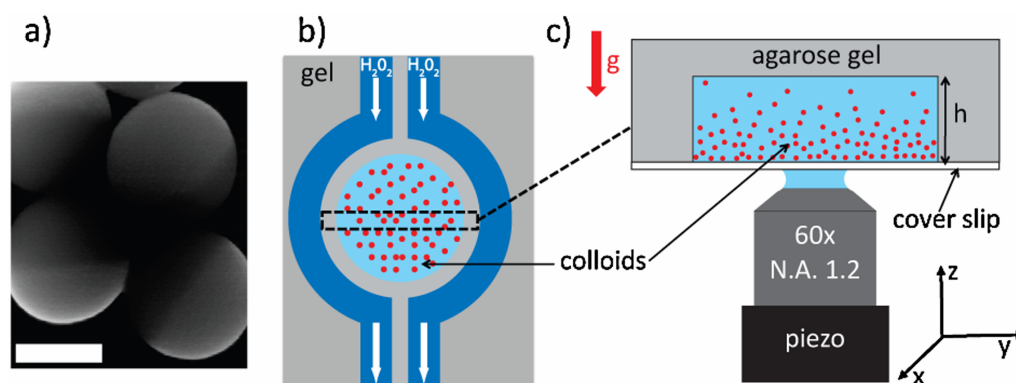


Figura 1: (a) Partículas Janus, compuestas de platino-látex, obtenidas a partir de un microscopio electrónico de barrido. (b) Boceto de la configuración experimental: una cámara microfluídica circular moldeada en gel de agarosa (áreas grises) contiene los coloides de  $1 \mu m$  tipo “Janus”. La alimentación de  $H_2O_2$  se logra mediante una circulación constante en los canales laterales (azul oscuro). (c) La suspensión coloidal activa se observa a través de un objetivo piezo-eléctrico de alta apertura numérica montado en un microscopio invertido. [4]

Algunos ejemplos de propuestas que resultan de gran interés para la manipulación de sistemas brownianos activos son: La rectificación de movimiento a través de microcanales, y el aprovechamiento de su dependencia con la velocidad de autopropulsión de las partículas para su separación y clasificación en función de sus velocidades como se explica en [5]. Así mismo y de manera similar, el aislamiento de partículas activas, utilizando barreras asimétricas (véase la Fig 2 donde “se muestra la segregación de partículas activas dentro de una caja cuadrada en  $100 \mu m$  de lado, dividida en dos partes por una serie de cuñas; después de  $100 s$  la mayoría de las partículas se concentran la parte derecha de la caja”), o incluso la separación de partículas quirales, empleando arreglos de rectángulos inclinados a lo largo de círculos para formar “flores” quirales, utilizandolas para encerrar partículas activas con quiralidades opuestas que inicialmente se encuentran libres (véase la Fig. 3). “Tales prácticas podrían aplicarse en la industria biomédica y farmacéutica, donde a menudo solo se desea una quiralidad específica”.

Además de la experimentación, también se ha enfocado gran parte de las investigaciones en el desarrollo de simulaciones computacionales para el estudio de la materia activa, con la finalidad de tener un mayor control sobre las diferentes configuraciones estocásticas de interés, y de esta manera contar con un rango más amplio de herramientas que puedan enriquecer el conocimiento que se tiene en la actualidad. Por ejemplo, se han propuesto técnicas para movilizar y hasta cierto punto, controlar la dinámica de partículas activas sintéticas con diferentes formas y distribuciones de masa, aprovechando los efectos gravitacionales del medio donde se encuentran inmersas, y haciendo uso de campos externos del tipo AC, como se menciona en [6]. Utilizando para esto partículas esféricas del tipo Janus en un espacio bidimensional, aunque sin considerar el término que corresponde a la interacción entre dipolos (véase la Fig. 4).

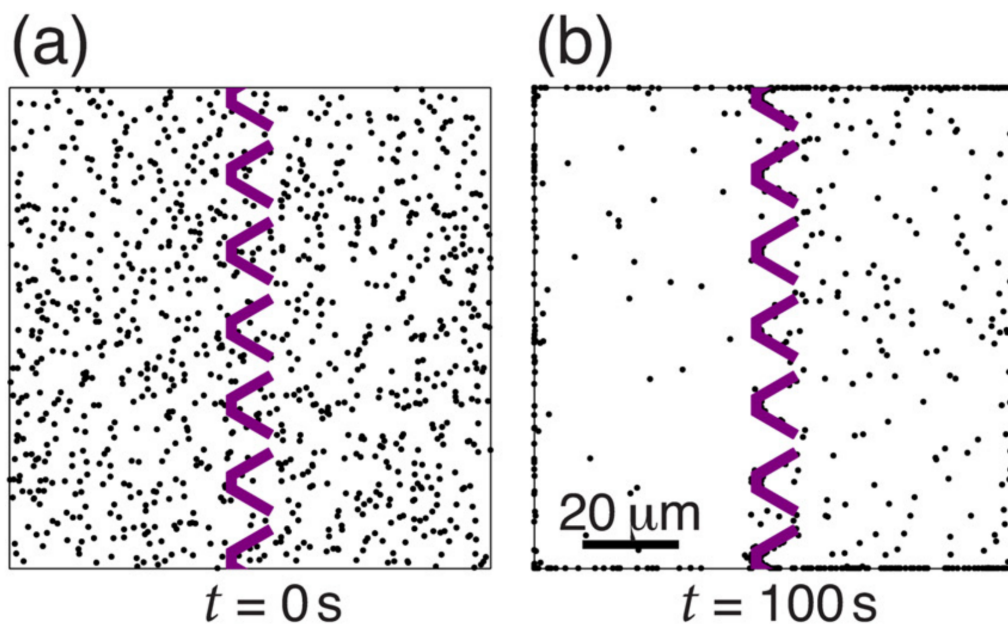


Figura 2: Segregación de partículas activas usando una serie de cuñas (estructuras moradas). (a) al tiempo  $t = 0$  s, las partículas activas (puntos negros) están distribuidos uniformemente a través del recuadro; (b) al tiempo  $t = 100$  s, la mayoría de las partículas activas están concentradas en el lado derecho de las cuñas. [5]

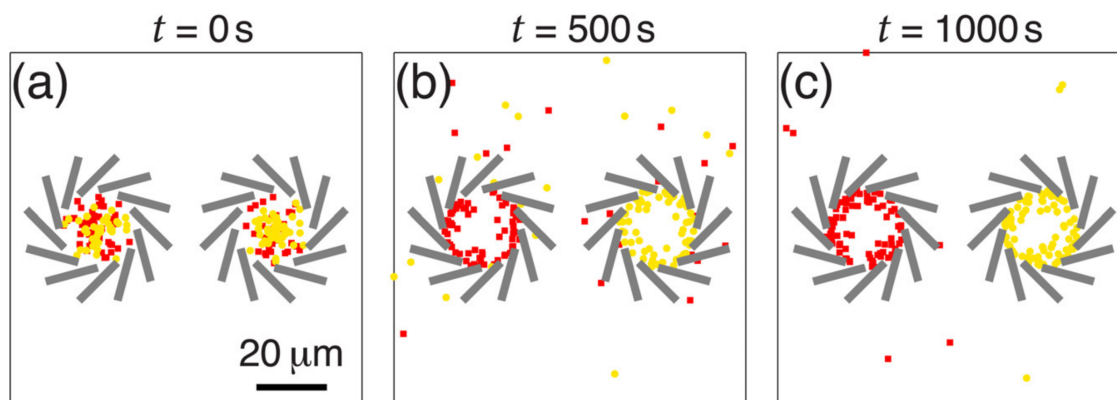


Figura 3: Clasificación de micronadadores quirales con "flores" quirales (rectángulos grises). (a) En  $t = 0$  s una mezcla equilibrada de partículas activas con quiralidades opuestas se liberan dentro de dos flores quirales con quiralidades opuestas. A medida que avanza el tiempo, se muestra en (b) y (c), las partículas activas que giran en sentido contrario a las agujas del reloj (cuadrados rojos) están atrapados en la flor quiral izquierda, mientras que las partículas que giran en el sentido de las agujas del reloj (cuadrados amarillos) están atrapados en la flor quiral derecha. [5]

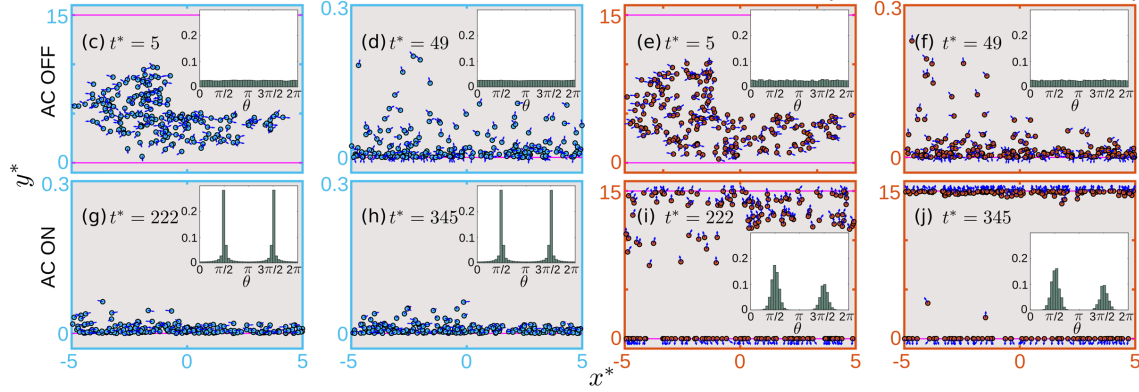


Figura 4: Simulación instantánea de subconjuntos representativos de 200 PBAs (partículas brownianas activas). En los recuadros azules se considera la región difusiva, mientras que en los rojos se considera la región balística. En los recuadros superiores se muestra como las partículas se sedimentan con el pasar del tiempo adimensional  $t^*$ . Luego en los recuadros inferiores se muestra como las partículas reaccionan a un campo externo AC que se aplica al sistema. Las flechas de las partículas indican la dirección de autopropulsión en 20 oscilaciones del campo de AC. En los recuadros internos de color blanco se muestra la distribución de las orientaciones de las PBAs. [6]

Así como este, hay múltiples trabajos que aprovechan estas herramientas computacionales para modelar sistemas que pueden ser en menor o mayor medida, complejos de estudiar solamente con la experimentación (mayoritariamente cuando se trata de sistemas tridimensionales, pues las técnicas de microscopía extraen y registran datos bidimensionales del sistema en cuestión; además de la dificultad que le compete el hacer un registro cuantitativo preciso de las posiciones, orientaciones y momentos para cada pequeño elemento que conforma el sistema). Es en consecuencia, que la simulación ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de la teoría, y es por ello que la presente tesis se enfocará en el desarrollo teórico-computacional acorde al análisis de algunos de estos sistemas particulares, utilizando el formalismo de Langevin para micronadadores esféricos y comparandolo con los resultados que describe teóricamente el formalismo de Smoluchowski.

Los primeros dos capítulos aluden y sirven como prefacio para el análisis de los sistemas activos de interés desarrollados en los capítulos posteriores. En el primer capítulo se abordan los conceptos correspondientes a los términos que forman parte de la dinámica browniana presentes en el formalismo de Langevin y también en el de Smoluchowski; además de hacer hincapié en las consideraciones que se tomaron en cuenta para los modelos computacionales. Luego en el capítulo 2 se introducen las escalas de tiempo, que toman gran relevancia para el análisis y estudio de los datos que manifiestan los sistemas para las diferentes consideraciones en las escalas.

Para los siguientes dos capítulos se pone en marcha el desarrollo y análisis de los sistemas para los dos formalismos que se abordan en la presente tesis. El capítulo 3 desarrolla la dinámica que corresponde al formalismo de Smoluchowski, se calcula el desplazamiento cuadrático medio (traslacional y rotacional) para una partícula activa, además de analizar el comportamiento de un dipolo al exponerlo a un campo magnético externo. Mientras que en el capítulo 4 se trata con el formalismo de Langevin para distintos sistemas; desde los menos, hasta los más complejos, y por medio del método de diferencias finitas se construyen las ecuaciones discretas que sirven como base para los algoritmos que simulan dichos sistemas; desde una partícula browniana unidimensional y sin interacciones, hasta un sistema de múltiples dipolos activos interactuantes bajo la influencia de un campo magnético externo.

Por último en los capítulos 5 y 6 se contrastan los datos obtenidos para dar paso a la resolución de las conclusiones generales.

# Capítulo 1

## Marco teórico y consideraciones metodológicas

En el presente capítulo se hace mención de los conceptos y proposiciones fundamentales que constituyen el sustento de la teoría para la descripción de este trabajo, así como los parámetros que son considerados para su desarrollo, ligados directamente con sus alcances y limitaciones.

### 1.0.1. Fundamentos

Para la construcción de los algoritmos que corresponden a las simulaciones computacionales vinculadas a los sistemas de interés, se aplica el método de diferencias finitas a la ecuación de Langevin, que representa de manera “determinista” la dinámica de las partículas individuales (esto significa que es necesario generar  $N$  ecuaciones que describan de manera individual el comportamiento de las  $N$  partículas que conformen el sistema activo), esto con la finalidad de discretizar los pasos que dictan la posición de las partículas brownianas activas y de esta manera poder incorporarlos a los códigos en Mathematica<sup>®</sup>. Dicha ecuación se encuentra compuesta por distintos términos cuya suma cumple y corresponde a la segunda Ley de Newton.

En retrospectiva, es necesario identificar cada uno de los términos que aportan a la suma total de las fuerzas ejercidas sobre las partículas activas. Las cuatro fuerzas involucradas en dicha descripción son: La fuerza browniana, la fuerza hidrodinámica, la fuerza derivada de la propia actividad de la partícula en cuestión y las fuerzas que son producto de los potenciales de interacción.

### Movimiento browniano

Debido a la enorme cantidad de partículas que forman parte del solvente, estas imbuen por medio de un baño térmico, un comportamiento errático a las partículas del soluto. Dicho comportamiento depende de la energía del sistema, que a su vez depende de la temperatura. A este comportamiento atribuido se le conoce como “movimiento browniano” y es el responsable del carácter estocástico que presentan este tipos de sistemas.

A la fuerza que impulsa dichas partículas y que continuamente cambia la dirección de su movimiento se le conoce como “fuerza browniana”. Esta fuerza se deriva directamente de las colisiones que sufren con las partículas más pequeñas que constituyen al medio donde se encuentran inmersas. Dichas colisiones infunden un movimiento aleatorio que se caracteriza por no tener una dirección preferencial; es decir, que su media es igual a cero ( $\langle w(t) \rangle = 0$ ), y además de acuerdo a [7] se tiene que cumplir con  $\langle w(t)^2 \rangle = 1$  para cualquier valor de  $t$ ; y con  $w(t_1)$  y  $w(t_2)$  independientes una de la otra para  $t_1 \neq t_2$ . Por lo tanto, al término que corresponde a la fuerza browniana en la ecuación de Langevin, se le asigna una variable estocástica  $w(t)$  que le atribuya la mencionada “aleatoriedad”.

## Interacciones hidrodinámicas

La medida que relaciona los efectos inerciales y los viscosos de un flujo dentro de un sistema hidrodinámico es el número de Reynolds. Cuando el número de Reynolds es relativamente pequeño ( $Re \ll 1$ ), los términos inerciales en la ecuación de Navier-Stokes se vuelven despreciables en comparación con los efectos viscosos. Es en estas condiciones cuando el flujo se ve dominado por la viscosidad del fluido, por lo que las partículas tienden a frenar su movimiento debido a la fuerza de arrastre que las múltiples partículas del solvente ejercen sobre ellas. Cuando la aproximación de Stokes es considerada válida, la ley de Stokes para la fuerza hidrodinámica entra en acción. Dicha ley describe la fuerza de fricción experimentada por una esfera pequeña que se mueve lentamente a través de un fluido viscoso y se escribe como:

$$F_{arras} = -6\pi\eta Rv = -\gamma v$$

(para consultar las constantes, véase el apéndice A)

## Movimiento activo

Como se mencionó con anterioridad, las partículas activas son todas aquellas que tienen la capacidad de absorber energía de algún medio externo para posteriormente transformarla en energía mecánica. Esto no se limita solamente al movimiento de rotación y al transporte (también puede ser alguna clase de fuerza mecánica en respuesta a algún estímulo, la auto-organización, hasta la retransmisión de impulsos eléctricos o la generación de respuestas químicas); sin embargo, el enfoque de interés de este trabajo en particular es el del desplazamiento para el transporte de partículas activas.

Las partículas Janus por ejemplo, pueden autopropulsarse aprovechándose del efecto de la difusioforesis. Cuando la cara catalizadora entra en contacto con el peróxido de hidrógeno, la capa de platino descompone un par de moléculas de  $H_2O_2$  en dos moléculas de  $H_2O$  y una de  $O_2$  como se menciona en [8], lo que genera una diferencia de presión entre la partícula Janus y las moléculas del solvente, de esta forma generando una fuerza neta que apunta en dirección opuesta a la capa de platino. Esta fuerza producto de la actividad tiene importantes repercusiones en la dinámica del sistema y se debe de considerar dentro de la ecuación de Langevin.

## Potenciales de interacción

Otra manera de generar una fuerza sobre una o más partículas coloidales, es a través de la incorporación de gradientes de potencial. Las fuerzas generadas a partir de potenciales pueden ser tanto externas (a consecuencia de campos externos, como el gravitacional o campos electromagnéticos), o pueden ser potenciales generados dentro del propio sistema (por ejemplo los gradientes químicos o aquellos generados por la interacción entre dos o más dipolos activos). En general pueden coexistir varios tipos de potenciales simultáneamente en un mismo sistema, y ello puede conducir a comportamientos sumamente complejos, por lo que normalmente suelen considerarse solo un par de ellos, aunque ello no exime de hallar interés en el estudio de sistemas más completos y que arrojen resultados exuberantes.

### 1.0.2. Consideraciones adicionales

Una de las aproximaciones destacables que se tomaron en cuenta para la construcción de los algoritmos implementados, fue el relativamente bajo número de iteraciones utilizadas para simular los pasos balísticos de las partículas brownianas, pues fueron de apenas centenares o en ocasiones algunos pocos miles de pasos, lo que corresponde a resultados no del todo exactos, pero sí lo suficiente para que se vean reflejados los comportamientos que se esperan de acuerdo a la literatura (Si se quisiera ser extremadamente precisos, se necesitarían decenas de millones de pasos). Además se utilizó un bajo número de partículas interactuantes, pues es complicado simular una gran cantidad

de ellas debido a los altos requerimientos computacionales que estas conllevan; no obstante, basta con unas pocas partículas (4 o 5 partículas por citar un ejemplo, como se puede observar en [5]) para obtener resultados de interés y analizar la dinámica del sistema.

Por otra parte, se considera un sistema estacionario, con un solvente homogéneo y solamente un tipo de partículas brownianas, cuyas características físicas son exactamente las mismas, tanto el tamaño, la forma, como la actividad que estas presentan y el cómo reaccionan a las interacciones con medios externos; es decir, todas se tratan de partículas idénticas (un sistema monodisperso). Para poder hacer una comparativa eficaz con modelos previamente estudiados, como en el caso de los resultados obtenidos en [14], también se considera que se tratan de partículas esféricas del tipo Janus con una densidad uniforme (aunque la densidad de las partículas Janus no es uniforme, pues están compuestas por dos materiales diferentes, en este caso el platino y poliestireno).

La manera en que se puede despreciar el hecho de que las partículas no tengan una densidad uniforme, es despreciendo los efectos gravitacionales, pues si se considerasen se tendría que replantear una basta cantidad de parámetros y la dinámica del sistema difiere considerablemente. Esto puede sustentarse de acuerdo a [6, 8], donde se menciona que además de que se llega a presentar tanto la sedimentación como la sedimentación invertida en ciertos porcentajes (dependiendo de variables tales como las densidades o la actividad que se presenta), también las trayectorias debido a los procesos estocásticos se ven afectadas, pues existe una orientación preferencial hacia la frontera superficial debido a la torca que ejerce el campo gravitacional sobre las partículas Janus. Por ende en la presente tesis se han omitido dichas interacciones, aunque como un primer acercamiento a dichos sistemas, se propone el uso de las tres dimensiones espaciales, pues estas permiten un estudio más completo para partículas que presentan densidades no homogéneas; sistemas que por supuesto son más difíciles de tratar experimentalmente, pues las técnicas de microscopía se basan en la consideración de dos dimensiones espaciales, limitando de esta manera las capacidades de estudio del sistema en cuestión.

Como se están despreciendo los efectos gravitacionales y como no hay mayor interés por describir la interacción de las partículas con superficies delimitadoras, también se excluyeron las interacciones con fronteras y solamente se tomaron en consideración las interacciones entre partículas debido a los potenciales de interacción involucrados. Potenciales que aunque normalmente se tienden a simplificar utilizando aproximaciones por medio de etapas de pozos de potencial cuadrados como se menciona en [9]; no se incorporaron como parte de los códigos generados, sino más bien se utilizó la forma completa y continua de los potenciales de interacción. Y para las interacciones que involucran al campo magnético externo, se considera un campo uniforme orientado en dirección del eje vertical, pues simplifica significativamente el planteamiento de las ecuaciones y por ende del código utilizado, además de otras razones explicadas en el cuarto capítulo.



## Capítulo 2

# Escalas de tiempo y caminata aleatoria

A pesar de que el comportamiento dinámico de las partículas en un sistema coloidal es muy similar tanto para el soluto, como para el solvente; (pues debido al principio de partición, al considerar que localmente el sistema se encuentra en equilibrio, los distintos tipos de partículas llevan la misma energía cinética media) existe una diferencia sustancial que corresponde a las escalas de tiempo para sus respectivas partículas; y por ende, de escalas características correspondientes a longitudes de desplazamiento.

Se pueden distinguir especialmente dos escalas de tiempo con las que se trabajarán en la presente tesis: las que están directamente relacionadas con la masa inercial de las partículas, y aquellas donde las partículas “perdieron la memoria de sus masas”; es decir, los términos inerciales han desaparecido.

Tomando como principales referentes a [10] y [11], se describen y analizan las escalas de tiempo fundamentales que son indispensables para el desarrollo de este trabajo, así como las reglas que caracterizan a la caminata aleatoria en base a la definición de la escala de tiempo de relajación de momento (concretamente hablando de las secciones que corresponden a este capítulo, las escalas de tiempo y la caminata aleatoria respectivamente), ligando esta última con la definición del desplazamiento cuadrático medio de un sistema browniano (o también conocido como MSD), puesto que se ve estrictamente arraigado en el análisis de resultados computacionales de interés. A continuación los fragmentos más relevantes a considerar, basados en los textos originales:

### 2.1. Escalas de tiempo relacionadas con la masa (Régimen balístico)

#### 2.1.1. Escala de tiempo de colisión molecular $\tau_c$

El proceso más rápido en una dispersión coloidal, relevante para el movimiento browniano, es la colisión de moléculas de disolventes entre sí y con un coloide. La energía cinética de las partículas con masa  $m$  y velocidad  $v$  es igual a:

$$\langle E_{kin} \rangle = \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad (2.1)$$

Debido a la estrecha distancia intermolecular del solvente, las moléculas chocan al viajar una distancia aproximada al radio molecular  $r$ . El tiempo relacionado con la colisión es en proporción:

$$r \sim \tau_c \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

Por tanto, el tiempo de colisión  $\tau_c$  para las moléculas con radio  $r$  es del orden:

$$\tau_c = \frac{r}{\sqrt{k_B T/m}}$$

Dado que la partícula coloidal se encuentra aparentemente estática en esta escala de tiempo,  $\tau_c$  es también el tiempo característico para los encuentros entre un coloide y sus moléculas circundantes. Debido a la alta frecuencia de las colisiones, para la partícula browniana, la escala de tiempo cumple  $t \gg \tau_c$ ; es decir, dicha partícula experimenta un fluido continuo en lugar de una colección de moléculas discretas. En consecuencia, el movimiento de una partícula coloidal se considera que cumple con el amortiguamiento por fricción de Stokes, y debido a esta amortiguación viscosa, la partícula “relaja” su momento.

### 2.1.2. Escala de tiempo de relajación de momento $\tau_{MR}$

Considérese una partícula coloidal, con una velocidad de deriva  $v_0$  y un impulso  $p_0 = mv_0$  para un tiempo  $t = 0$  (véase la Fig. 2.1).

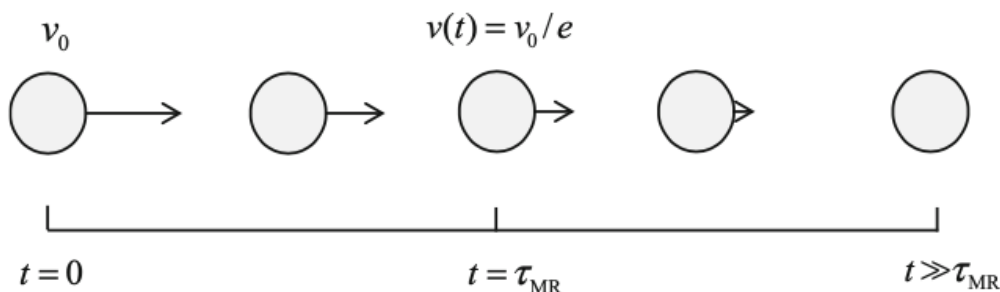


Figura 2.1: La velocidad  $v(t)$  de una esfera decae exponencialmente en el tiempo debido a la disipación de la energía cinética viscosa. En el tiempo de relajación del momento  $\tau_{MR}$ , la velocidad de la esfera ha disminuido en un factor  $e$  desde su valor inicial  $v_0$ . [10]

La fuerza viscosa en la esfera es igual a  $\gamma_t \mathbf{v}(t)$  donde  $\gamma_t$  es el coeficiente de fricción traslacional de Stokes. Por la segunda ley de Newton se tiene que, para una partícula con masa constante  $m$ :

$$m \frac{d}{dt} \mathbf{v}(t) = -\gamma_t \mathbf{v}(t), \quad t \gg \tau_c \quad (2.2)$$

A partir de la cual se encuentra que la velocidad instantánea  $\mathbf{v}(t)$  y, consecuentemente, el momento inicial decae como:

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 \exp\left\{-\frac{\gamma_t t}{m}\right\} = \mathbf{v}_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_{MR}}\right\} \quad (2.3)$$

La disminución exponencial del momento del coloide (nuevamente se observa en la Fig. 2.1) se establece por el tiempo de relajación, también conocido como el tiempo de relajación del momento:

$$\tau_{MR} = \frac{m}{\gamma_t} = \frac{2}{9} \frac{\delta_p}{\eta} R^2, \quad (2.4)$$

Como consecuencia del intercambio de energía cinética con el disolvente circundante, la partícula coloidal ejecuta pasos “balísticos” que en longitud son comparables a los tomados por las méculas del solvente; sin embargo, debido a su masa mucho mayor, la partícula coloidal da estos pasos a una frecuencia mucho más baja. Si se siguiese considerando una serie de muchos pasos balísticos como este, se entraría en el régimen difusivo o browniano.

## 2.2. Caminata aleatoria

Se considera una partícula browniana que presenta una caminata aleatoria unidimensional como se muestra en la parte inferior de la Fig. 2.4, que comienza en la posición  $x = 0$  y en el tiempo  $t = 0$ , acorde a esto se consideran las siguientes reglas:

1. La partícula se mueve hacia la derecha o la izquierda una vez cada  $\tau = \tau_{MR}$  segundos, moviéndose a una velocidad  $\pm v_x$  una distancia  $\delta = \pm v_x \tau$ .
2. La probabilidad de ir hacia la derecha o hacia la izquierda en cada caso es de  $1/2$ . Además las partículas al interactuar con las moléculas del agua, olvidan lo que hicieron en la etapa anterior de su viaje. Los pasos sucesivos son estadísticamente independientes.
3. Cada partícula se mueve independientemente de todas las demás partículas; es decir, que las partículas no interactúan las unas con las otras. En la práctica, esto será cierto siempre que la suspensión de las partículas esté razonablemente diluida.

Como consecuencia de dichas reglas, las partículas no van a ninguna parte en promedio. Por otra parte, el desplazamiento de la raíz cuadrática media no es proporcional al tiempo, sino a la raíz cuadrada del tiempo.

Se puede establecer estas un procedimiento iterativo haciendo uso de estas proposiciones. Considerando un conjunto de  $N$  partículas que se tiene lo siguiente:

Sea  $x_i(n)$  la posición de la  $i$ -ésima partículas después de del  $n$ -ésimo paso. De acuerdo con la regla 1, la posición de una partículas después del  $n$ -ésimo paso difiere después del  $n - 1$  pasos por  $\pm \delta$ :

$$x_i(n) = x_i(n - 1) \pm \delta \quad (2.5)$$

De acuerdo con las reglas 2 y 3, tanto el signo positivo como el negativo se aplicarán a aproximadamente la mitad de las partículas.

El desplazamiento medio de las partículas después del  $n$ -ésimo paso se puede encontrar promediando sobre las partículas de índice  $i$  de la forma:

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n) \quad (2.6)$$

Al expresar  $x_i(n)$  en términos de  $x_i(n - 1)$ , Eq 2.5, se encuentra que:

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i(n - 1) \pm \delta] = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n - 1)$$

El segundo término entre paréntesis tiene un promedio de cero, puesto que su signo es positivo para aproximadamente la mitad de las partículas y negativo para la otra mitad.

$$\implies \langle x(n) \rangle = \langle x(n - 1) \rangle \quad (2.7)$$

La Eq. 2.7 expresa que la posición media de las partículas no cambia de un paso a otro.

Ahora, dado que todas las partículas comienzan en el origen donde la posición media es cero, la posición media sigue siendo cero. La propagación de las partículas es simétrica con respecto al origen, como se muestra en la Fig. 2.2

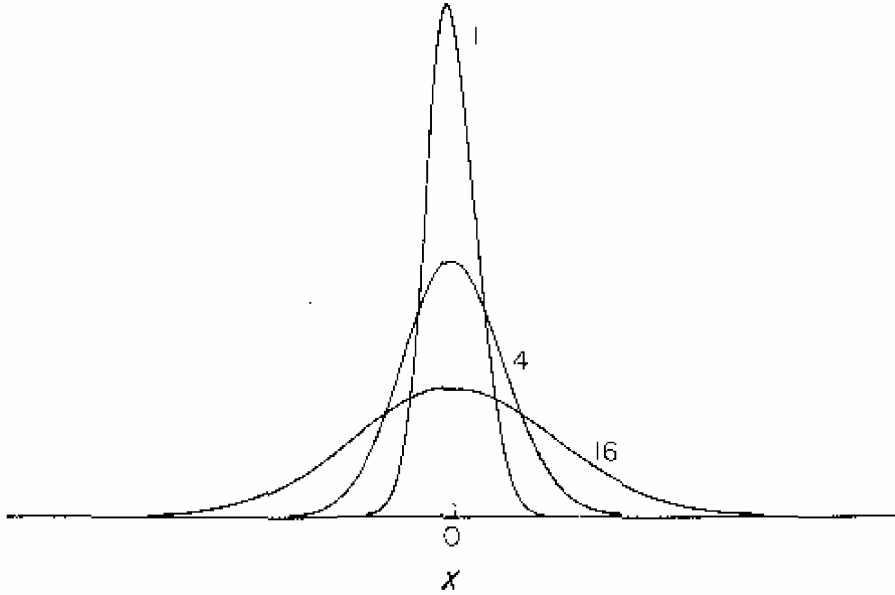


Figura 2.2: La probabilidad de encontrar partículas en diferentes puntos  $x$  en tiempos  $t = 1, 4$  y  $16$ . Las desviaciones estándar (anchos de raíz cuadrática media) de las distribuciones aumentan con la raíz cuadrada del tiempo. Sus alturas máximas disminuyen con la raíz cuadrada del tiempo. [11]

Una medida conveniente de propagación es el MSD  $\langle x^2(n) \rangle$ . Aquí se hace un promedio del cuadrado del desplazamiento en lugar del desplazamiento en sí (véase el apéndice B). Dado que el cuadrado de un número negativo es positivo, el resultado debe ser finito; no puede ser cero. Por lo que se obtiene que el MSD para 1, 2 y 3 dimensiones espaciales son respectivamente:

$$\langle r^2 \rangle = 2D_t t \quad (2.8)$$

$$\langle r^2 \rangle = 4D_t t \quad (2.9)$$

y

$$\langle r^2 \rangle = 6D_t t \quad (2.10)$$

Para las escalas de tiempo  $\tau \gg m/\gamma_t$ , la coordenada de posición es en promedio proporcional a  $\sqrt{t}$ . Esta escala de tiempo generalmente se conoce como la escala de tiempo difusiva  $\tau_D$ . En dicha escala de tiempo, resulta factible una descripción estadística del movimiento de la partícula browniana. Por lo tanto, se llega al siguiente orden de escalas de tiempo:

$$10^{-14} \text{ s} = \tau_{\text{solvente}} \ll \tau_{FP} \ll m/\gamma_t \ll \tau_D \quad (2.11)$$

como se muestra en la Fig. (2.3). El punto de transición es el equivalente a la escala de tiempo de relajación de momento  $\tau_{MR} = m/\gamma_t$ , que divide a la escala de tiempo de Fokker-Planck  $\tau_{FP}$  (correspondiente a la región balística) y a la escala de tiempo que corresponde a la región difusiva  $\tau_D$  también conocida como “escala de tiempo browniana”.

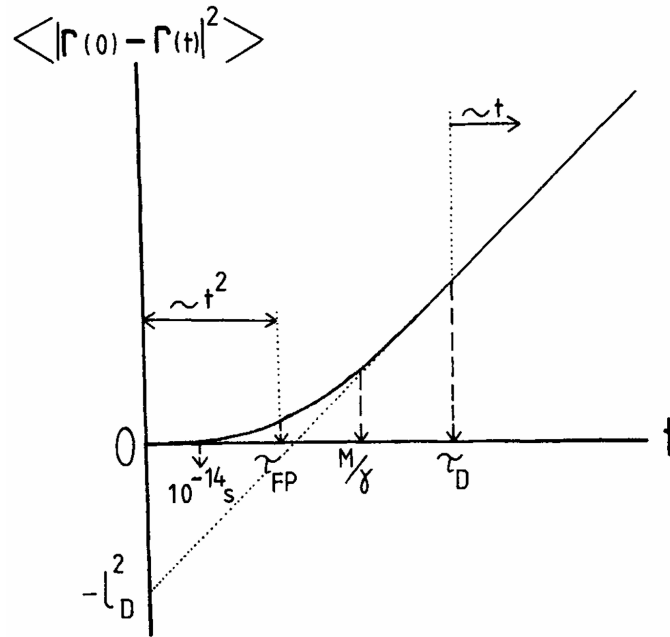


Figura 2.3: Desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo. La función presenta en un comienzo un comportamiento cuadrático; sin embargo, conforme pasa de la escala balística a la difusiva se va volviendo lineal. [12]

## 2.3. El régimen difusivo

### 2.3.1. Escala de tiempo difusiva o Browniana $t \gg \tau_{MR}$

A la secuencia de pasos moleculares de magnitud  $\lambda$  que cambian de dirección continuamente debido a las colisiones se le conoce como difusión.

Cuando un coloide ha realizado muchos pasos de intercambio de momentos, entra en el régimen de tiempo difusivo  $t \gg \tau_{MR}$  (vease la Fig. 2.4).

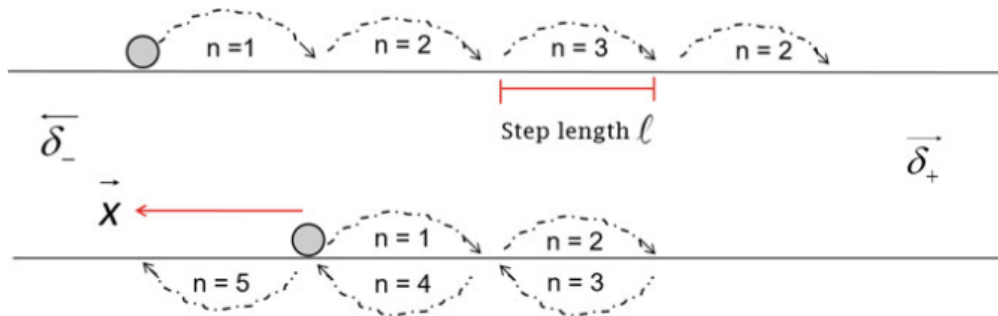


Figura 2.4: **Parte superior:** Una esfera ejecuta pasos balísticos de longitud  $\ell$  en la misma dirección de tal manera que su desplazamiento es proporcional al tiempo. **Parte inferior:** Una esfera browniana camina con la misma probabilidad hacia la izquierda o hacia la derecha, lo que implica un desplazamiento neto que crece como la raíz cuadrada de  $t$ . [10]

Para el cuadrado del vector de desplazamiento, se encuentra en promedio un número de pasos balísticos  $n = t/\tau_{MR} \gg 1$ , sumamente grande:

$$\langle \mathbf{x} \cdot \mathbf{x} \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^n l \hat{\boldsymbol{\delta}}_j \cdot \sum_{k=1}^n l \hat{\boldsymbol{\delta}}_k \right\rangle = l^2 \frac{t}{\tau_{MR}} \langle \hat{\boldsymbol{\delta}}_j \cdot \hat{\boldsymbol{\delta}}_j \rangle + l^2 \sum_{j \neq k} \sum_{k=1}^n \langle \hat{\boldsymbol{\delta}}_j \cdot \hat{\boldsymbol{\delta}}_k \rangle = l^2 \frac{t}{\tau_{MR}} \quad (2.12)$$

El promedio de la doble suma de los términos cruzados  $j \neq k$  desaparece porque la suma produce una secuencia de productos punto de vectores unitarios iguales a 1 o  $-1$  con la misma probabilidad. Desde

$$l^2 \sim (v_0 \tau_{MR})^2 \sim \frac{k_B T \tau_{MR}^2}{m},$$

encontrando un desplazamiento cuadrático medio que es proporcional a:

$$\langle x^2 \rangle \sim \frac{k_B T}{m} \tau_{MR} t \sim \frac{k_B T}{\gamma} t, \quad t \gg \tau_{MR} \quad (2.13)$$

De esto se concluye que la masa  $m$  de la partícula coloidal se ha eliminado de la ecuación, por lo que no tiene efecto alguno sobre los desplazamientos difusivos; además, en el hipotético caso balístico, el desplazamiento al cuadrado aumenta de forma cuadrática en el tiempo, a diferencia del movimiento descrito por la Ec. (2.13), donde crece de manera lineal. Esto radica en el hecho de que en los pasos balísticos todos los pasos se suman, mientras que para el movimiento browniano, los pasos se suman y también se restan con la misma frecuencia. Se puede ver en la constante de proporcionalidad en la Ec. (2.13) el coeficiente de difusión traslacional  $D_t = k_B T / \gamma t$ .

### 2.3.2. Escala de tiempo de relajación configuracional $\tau_{CR}$

Luego de varios procesos de relajación, los coloides han entrado en el régimen difusivo y se han difundido una distancia comparable a su propio radio  $R$ ; como consecuencia de esto, se puede definir un tiempo  $\tau_{CR}$ , que es necesario para que los centros de la esfera inscriban un área de orden  $R^2$  por difusión. De la Ec. (2.12) se obtiene para este tiempo de relajación configuracional:

$$\tau_{CR} \sim \left( \frac{R}{l} \right)^2 \tau_{MR}$$

Una expresión alternativa para  $\tau_{CR}$  se deriva de la Ec. (2.13):

$$\tau_{CR} \sim \frac{\gamma_t R^2}{k_B T} \sim \frac{\eta R^3}{k_B T} \quad (2.14)$$

Por lo tanto se tiene que:

$$\tau_{MR} \sim t \ll \tau_{CR}$$

Los coloides solo experimentan entre sí (o una pared, o cualquier otro obstáculo) a través de campos de flujo hidrodinámico (“interacciones hidrodinámicas”). Solo en la escala de tiempo  $t > \tau_{CR}$  los coloides se encuentran directamente y experimentan interacciones “directas”.

### 2.3.3. La escala de tiempo de relajación rotacional $\tau_{RR}$

Cuando las esferas coloidales han realizado muchos pasos angulares en los que intercambian el momento angular con el disolvente, entran en el régimen de tiempo difusivo  $t \gg \tau_{AR}$  (con  $\tau_{AR}$  como el tiempo de relajación del momento angular, que es aproximadamente igual a  $\tau_{MR}$ ).

Inicialmente, el desplazamiento angular neto  $\theta$  de la esfera sigue siendo insignificante. Para que  $\theta$  se desvie sustancialmente de su valor  $\theta = 0$  en  $t = 0$  se tiene que esperar al menos un tiempo.

$$\tau_{RR} = \frac{1}{D_r} \sim \frac{\eta R^3}{k_B T} \quad (2.15)$$

Aquí  $D_r = k_B T / 8\pi\eta R^3$  es el coeficiente de difusión rotacional que determina el decaimiento de las orientaciones de las esferas. Por lo tanto, el tiempo  $\tau_{CR}$  en la Ec. (2.14) tomado por una esfera para cambiar significativamente su posición coincide con el tiempo que  $\tau_{RR}$  (o simplemente  $\tau_R$ ) necesita para cambiar sustancialmente su orientación.

Nuevamente esto resulta conveniente, pues permite extraer datos significativos tanto para la dinámica rotacional, como para la dinámica traslacional de un mismo sistema simulado bajo los parámetros previamente establecidos.



## Capítulo 3

# Formalismo de Smoluchowski

### 3.1. La Función de Densidad de Probabilidad (PDF)

Para cada una de las coordenadas de posición y de momento en el espacio fase, los valores específicos forman un conjunto con cierta precisión para un tiempo en particular. Se puede entonces definir la probabilidad de que ciertas condiciones iniciales concretas ocurran.

Para partículas esféricas, el espacio fase se define como el espacio de  $6N$ -dimensiones que abarca las coordenadas de posición  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  y de las coordenadas de momento  $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$  de todas las  $N$  partículas en cada sistema. Los valores de las posiciones y los momentos definen el microestado en el que se encuentra el sistema, representado por un único punto en el espacio fase.

La densidad de puntos es proporcional a la probabilidad de encontrar un único sistema en ese microestado para un tiempo determinado. La función de densidad de probabilidad (también conocida como **PDF**)  $P(\mathbf{X}, t)$  de  $\mathbf{X} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  se define como:  $P(\mathbf{X}, t)d\mathbf{X}$  igual a la probabilidad de que las posiciones y los momentos de las partículas estén entre  $(\mathbf{X}, \mathbf{X} + d\mathbf{X})$  en un particular tiempo  $t$ .

Considerando una **PDF** para  $N$  partículas

$$P(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N, t)$$

donde solamente interesan las coordenadas de posición  $\mathbf{r}$  y las de orientación  $\hat{\mathbf{u}}$  para cada una de las partículas.

### 3.2. Posición y orientación de una partícula

Utilizando el sistema de coordenadas esféricas, se tiene que una partícula cualquiera del sistema cumple:

$$\mathbf{r} = x \hat{\mathbf{i}} + y \hat{\mathbf{j}} + z \hat{\mathbf{k}}, \quad \hat{\mathbf{u}} = u_x \hat{\mathbf{i}} + u_y \hat{\mathbf{j}} + u_z \hat{\mathbf{k}}$$

donde,

$$u_x = \sin \theta \cos \phi, \quad u_y = \sin \theta \sin \phi, \quad u_z = \cos \theta$$

Cuyas coordenadas de orientación se localizan sobre la esfera unitaria como en la Fig. (3.1),

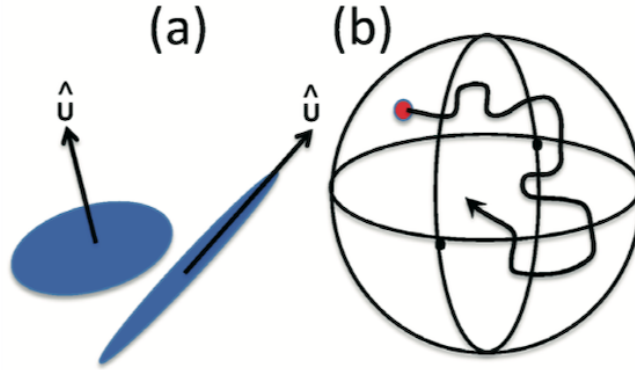


Figura 3.1: (a) Vector de orientación definido a partir del ángulo polar y el acimutal. (b) Esfera unitaria sobre la que reside cada posible vector de orientación  $\hat{\mathbf{u}}$  [13]

Sea  $P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) d\mathbf{r} d\hat{\mathbf{u}}$  la probabilidad de que una partícula con posición  $\mathbf{r}$  y orientación  $\hat{\mathbf{u}}$  esté en el elemento  $d\mathbf{r} d\hat{\mathbf{u}}$  alrededor de  $(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}})$  del espacio de configuraciones de una partícula al tiempo  $t$ . La probabilidad debe ser normalizada, por lo que:

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

donde,

$$d\hat{\mathbf{u}} = \sin \theta d\theta d\phi, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

### 3.3. Flujo de partículas

Considerando un ensamble tipo canónico  $N, V, T$  donde cada uno de los elementos es una partícula coloidal esférica axial (partícula browniana) en un fluido molecular.

Cada microestado está definido por  $N$  puntos dentro de  $\mathbb{R}^3$ , y por  $N$  puntos sobre la superficie esférica unitaria  $\mathbb{R}^2$ . Se visualiza a continuación en la Fig. (3.2) y (3.3) respectivamente:

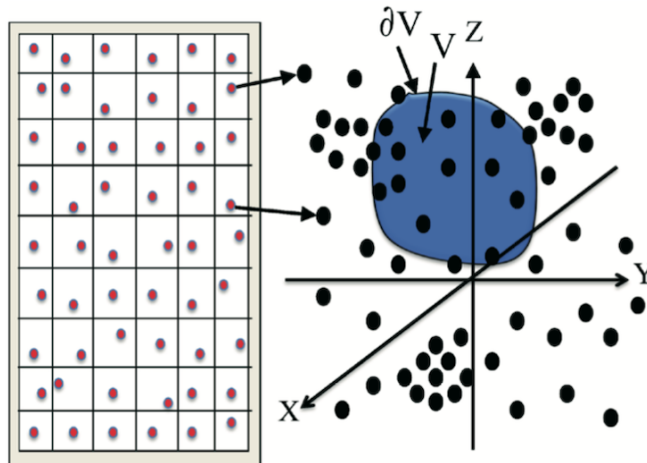


Figura 3.2: Puntos dentro del volumen  $\mathbb{R}^3$  [13]

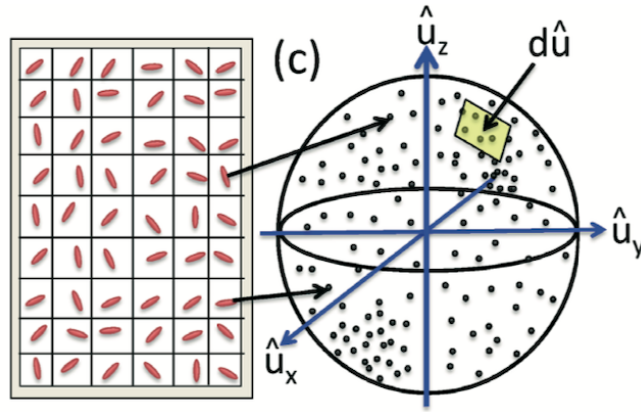


Figura 3.3: Puntos sobre la superficie esférica unitaria  $\mathbb{R}^2$  [13]

El número de puntos en función del tiempo  $N(t)$  en  $W$  y  $A$  están relacionadas con la **PDF**,  $P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$  donde  $d\hat{\mathbf{u}}$  es un elemento de superficie de la esfera unitaria.

La variación en el tiempo del número de puntos en  $W$  y  $A$  está dada de la siguiente manera:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \frac{\partial}{\partial t} [P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \quad (3.1)$$

El cambio en el número de puntos está relacionado con los flujos de puntos,  $j_{tras}$  y  $j_{rot}$ , que entran y salen a través de las fronteras  $\partial W$  y  $\partial A$ , de  $W$  y  $A$  respectivamente.

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_{\partial W} dS \int_A d\hat{\mathbf{u}} j_{tras} + \int_W d\mathbf{r} \int_{\partial A} dl j_{rot} \quad (3.2)$$

La contribución local al cambio de número de puntos en  $W$  es igual a la densidad local de la probabilidad de  $P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$  multiplicado por la componente perpendicular de la velocidad de traslación del centro de masa  $\mathbf{v}$  en el caso traslacional, y a la velocidad angular en el caso rotacional.

Para el caso traslacional, simplemente es:

$$j_{tras} = (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$$

Mientras que para el caso rotacional, el vector normal a la recta es  $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{u}}$ . Así que se tiene:

$$j_{rot} = \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} \cdot (\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{u}}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$$

Y utilizando la propiedad

$$\implies j_{rot} = \hat{\mathbf{l}} \cdot \left( \hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} \right) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$$

Entonces:

$$j_{tras} = (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \quad j_{rot} = \hat{\mathbf{l}} \cdot \left( \hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} \right) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$$

Luego sustituyendo  $j_{tras}$  y  $j_{rot}$  en la Ec. (3.2) y si  $dS = \hat{\mathbf{n}} dS$ , se tiene:

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_{\partial W} dS \int_A d\hat{\mathbf{u}} [\mathbf{v} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] - \int_W d\mathbf{r} \int_{\partial A} dl \hat{\mathbf{l}} \cdot \left( \hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} \right) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \quad (3.3)$$

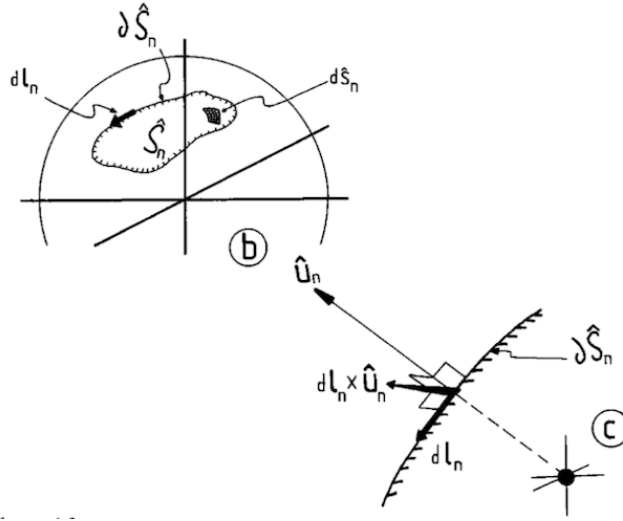


Figura 3.4: La componente perpendicular de la velocidad de traslación del centro de masa es  $\hat{\mathbf{l}} \cdot (\hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt})$ , que multiplicada por la probabilidad  $P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$  da como resultado el flujo  $j_{rot}$  [12]

### 3.4. Ecuación de Continuidad para el movimiento traslacional y rotacional

Aplicando los Teoremas de Gauss y de Stokes a la Ec. (3.3) se llega a:

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \nabla \cdot [\mathbf{v} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} [\hat{\mathbf{u}} \cdot (\nabla_u \times \hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \quad (3.4)$$

Luego, sea  $\mathbf{v} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}$

$$\implies \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} = \boldsymbol{\Omega} \times \hat{\mathbf{u}}, \quad (\boldsymbol{\Omega} \text{ y } \hat{\mathbf{u}} \text{ son perpendiculares}) \implies \hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt} = \hat{\mathbf{u}} \times (\boldsymbol{\Omega} \times \hat{\mathbf{u}})$$

Por la séptima propiedad de A.3

$$\implies \boldsymbol{\Omega} = \hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt}$$

Ahora, utilizando la octava propiedad de A.3 con  $\hat{\mathbf{R}} \equiv \hat{\mathbf{u}} \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}}$  como el operador rotacional, y sustituyendo  $\boldsymbol{\Omega} = \hat{\mathbf{u}} \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}}{dt}$  en la Ec. (3.4) se llega a:

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \nabla \cdot [\mathbf{v} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] - \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{R}} \cdot [\boldsymbol{\Omega} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)]$$

Sustituyendo en la Ec. (3.1) y haciendo algunos arreglos:

$$\begin{aligned} \int_W d\mathbf{r} \int_A d\hat{\mathbf{u}} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) + \nabla \cdot [\mathbf{v} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] + \hat{\mathbf{R}} \cdot [\boldsymbol{\Omega} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \right\} &= 0 \\ \implies \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) &= -\nabla \cdot [\mathbf{v} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] - \hat{\mathbf{R}} \cdot [\boldsymbol{\Omega} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \end{aligned} \quad (3.5)$$

Que es la ecuación de continuidad para el movimiento traslacional y rotacional para una partícula donde  $\mathbf{v}$  es la velocidad de traslación y  $\boldsymbol{\Omega}$  la velocidad rotacional.

Para  $N$  partículas brownianas, la Ec. (3.5) se escribe como:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N, t) = - \sum_{j=1}^N \left\{ \nabla_j \cdot [\mathbf{v}_j P(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N, t)] + \hat{\mathbf{R}}_j \cdot [\boldsymbol{\Omega}_j P(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N, t)] \right\} \quad (3.6)$$

### 3.5. Formalismo de Smoluchowski generalizado dentro de la escala difusiva

Una relación importante para expresar las velocidades en términos de funciones fase, es la ecuación de equilibrio de fuerzas y la de torcas. En la escala de tiempo browniana ( $\tau_B$ ), las coordenadas de los momentos traslacionales y angulares han relajado al equilibrio térmico con las moléculas del solvente, de modo que la fuerza total y la torca total sobre cada partícula browniana es cero.

Hay tres fuerzas no inerciales y torcas que actúan sobre cada  $j$ -ésima partícula: La fuerza hidrodinámica  $\mathbf{F}_j^H$  y la torca hidrodinámica  $\boldsymbol{\tau}_j^H$ , que el solvente ejerce sobre dicha partícula browniana. La fuerza de interacción directa  $\mathbf{F}_j^I$  ejercida sobre la  $j$ -ésima partícula por el resto de partículas, así como la torca de interacción directa  $\boldsymbol{\tau}_j^I$ . Y la propia fuerza browniana  $\mathbf{F}_j^B$  de la partícula, además de la respectiva torca browniana  $\boldsymbol{\tau}_j^B$  con la que cuenta.

Partiendo de dicha condición, para la parte traslacional se tiene:

$$\mathbf{0} = \mathbf{F}_j^H + \mathbf{F}_j^I + \mathbf{F}_j^B \quad (3.7)$$

Y análogamente para la parte orientacional:

$$\mathbf{0} = \boldsymbol{\tau}_j^H + \boldsymbol{\tau}_j^I + \boldsymbol{\tau}_j^B \quad (3.8)$$

La fuerza de interacción directa se define en este caso como  $\mathbf{F}_j^I = -\nabla_{\mathbf{r}_j} \Phi(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N)$  del ensemble de las partículas brownianas, y la torca de interacción directa relacionada con  $\Phi$  es  $\boldsymbol{\tau}_j^I = -\hat{\mathbf{R}}_j \Phi(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N)$ .

Sin tomar en cuenta las interacciones hidrodinámicas en la fuerza y la torca, sólo tomando las fuerzas de fricción, se tiene (para el caso de una partícula esférica):

$$\mathbf{F}_j^H = -\gamma_t \mathbf{v}_j \quad ; \quad \boldsymbol{\tau}_j^H = -\gamma_r \boldsymbol{\Omega}_j$$

Sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones de equilibrio (3.7) y (3.8), luego despejando para  $\mathbf{v}_j$  y  $\boldsymbol{\Omega}_j$ :

$$\mathbf{v}_j = -\frac{1}{\gamma} [\nabla_{\mathbf{r}_j} \Phi(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N) + \mathbf{F}_j^B] \quad (3.9)$$

y

$$\boldsymbol{\Omega}_j = -\frac{1}{\gamma} [\hat{\mathbf{R}}_j \Phi(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N) + \boldsymbol{\tau}_j^B] \quad (3.10)$$

Sustituyendo la Ec. (3.9) en la Ec. (3.6) para la parte traslacional, se obtiene la Ecuación de Smoluchowski para la parte traslacional:

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N)}{\partial t} = - \sum_{j=1}^N \frac{1}{\gamma_t} \nabla_{\mathbf{r}_j} \cdot [-\nabla_{\mathbf{r}_j} \Phi + \mathbf{F}_j^B] P(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N) = 0$$

De igual manera se tiene que la Ecuación de Smoluchowski para la parte orientacional es:

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N)}{\partial t} = - \sum_{j=1}^N \frac{1}{\gamma_r} \hat{\mathbf{R}}_j \cdot [-\hat{\mathbf{R}}_j \Phi + \boldsymbol{\tau}_j^B] P(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N) = 0$$

### 3.5.1. Ecuación de Smoluchowski

Para tiempos grandes (Difusivos), se puede utilizar la aproximación de Boltzmann  $P(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N) \approx e^{-\beta\phi}$ , donde la PDF  $P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$  no depende del tiempo, así que la derivada temporal en la ecuación de continuidad es igual a cero. Esta igualdad se cumple al relacionar la PDF con las fuerzas y torcas brownianas por medio de:

$$\mathbf{F}_j^B = -k_B T \nabla_{\mathbf{r}} \ln P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}), \quad \boldsymbol{\tau}_j^B = -k_B T \hat{\mathbf{R}} \ln P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}})$$

Que se pueden reescribir como:

$$\mathbf{F}_j^B = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{P} \nabla_{\mathbf{r}_j} P(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N) \quad ; \quad \boldsymbol{\tau}_j^B = -\frac{1}{\beta} \hat{\mathbf{R}} \ln P(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N)$$

Así que sustituyendo estas expresiones en la Ec. (3.9), en la Ec. (3.10) (con  $\gamma_t = 1/\beta D_t$ , y  $\gamma_r = 1/\beta D_r$  respectivamente), y sustituyendo en la Ec. (3.6). Entonces la Ecuación de Smoluchowski se escribe:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N)}{\partial t} &= \sum_{j=1}^N \left\{ D_t \nabla_{\mathbf{r}_j} \cdot [\beta (\nabla_{\mathbf{r}_j} \Phi) P(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N) + \nabla_{\mathbf{r}_j} P(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N)] + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots D_r \hat{\mathbf{R}}_j \cdot [\beta (\hat{\mathbf{R}}_j \Phi) P(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N) + \hat{\mathbf{R}}_j P(\mathbf{r}_j^N, \hat{\mathbf{u}}_j^N)] \right\} = \hat{\mathcal{L}}_S P(\mathbf{r}^N, \hat{\mathbf{u}}^N) \end{aligned} \quad (3.11)$$

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

$$\hat{\mathcal{L}}_S \equiv \sum_{j=1}^N \left\{ D_t \nabla_{\mathbf{r}_j} \cdot [\beta (\nabla_{\mathbf{r}_j} \Phi)(\dots) + \nabla_{\mathbf{r}_j}(\dots)] + D_r \hat{\mathbf{R}}_j \cdot [\beta (\hat{\mathbf{R}}_j \Phi)(\dots) + \hat{\mathbf{R}}_j(\dots)] \right\}$$

## 3.6. Formalismo de Smoluchowski para una partícula activa dentro de la escala difusiva

Al igual que el caso de múltiples partículas sin actividad, se tiene que recurrir a las ecuaciones correspondientes para el equilibrio entre fuerzas y el equilibrio entre torcas. En este caso es evidente que la fuerza de interacción entre partículas no se encuentra presente. Entonces el equilibrio entre fuerzas se puede escribir como:

$$\mathbf{0} = \sum_i \mathbf{F}_i = \mathbf{F}_H + \mathbf{F}_B$$

Como en el caso de múltiples partículas brownianas sin actividad, se considera la veracidad de la aproximación para la fuerza y la torca browniana, haciendo uso de la aproximación de Boltzmann, entonces se tiene que en el equilibrio:

$$\mathbf{F}_B = -k_B T \nabla_{\mathbf{r}} \ln P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t), \quad \boldsymbol{\tau}_B = -k_B T \hat{\mathbf{R}} \ln P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$$

Además la fuerza hidrodinámica es  $F_H = -\gamma_t(\mathbf{v} - v_0 \hat{\mathbf{u}})$ . Así que sustituyendo en la condición de equilibrio,

$$\begin{aligned} \implies -\gamma_t(\mathbf{v} - v_0 \hat{\mathbf{u}}) - k_B T \nabla[\ln P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] &= 0 \\ \implies \mathbf{v} = v_0 \hat{\mathbf{u}} - D_t \nabla[\ln P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] & \end{aligned} \quad (3.12)$$

Análogamente para el caso rotacional se tiene que en el equilibrio:

$$\mathbf{0} = \sum_i \boldsymbol{\tau}_i = \boldsymbol{\tau}_H + \boldsymbol{\tau}_B$$

Con  $\boldsymbol{\tau}_H = -\gamma_r \boldsymbol{\Omega}$  como la Torca Hidrodinámica.

$$\implies -k_B T \hat{\mathbf{R}} \ln P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) - \gamma_r \boldsymbol{\Omega} = \mathbf{0}$$

$$\implies \boldsymbol{\Omega} = -D_r \hat{\mathbf{R}} \ln P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \quad (3.13)$$

Además teniendo en cuenta que:

$$\nabla[\ln P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] = \frac{1}{P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)} \nabla[P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \quad (3.14)$$

Después sustituyendo la Ec. (3.12), Ec. (3.13) y Ec. (3.14) en la Ec. (3.5), y haciendo algunos arreglos:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) = -\nabla \cdot [v_0 \hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] + D_t \nabla^2 P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) + D_r \hat{\mathbf{R}}^2 P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \quad (3.15)$$

### 3.6.1. Desplazamiento cuadrático medio para una partícula activa tridimensional dentro de la escala difusiva

Sea  $W_t(t)$  el desplazamiento cuadrático medio (MSD), tal que;  $W_t(t) = \langle r^2(t) \rangle$ . Se parte de su derivada temporal de acuerdo a la definición de la PDF; luego, utilizando el formalismo de Smoluchowski para una partícula activa dentro de la escala difusiva y haciendo una serie de desarrollos (véase el apéndice B) se llega a:

$$W_t(t) = \left(6D_t + \frac{v_0^2}{D_r}\right) t + \frac{v_0^2}{2D_r^2} (e^{-2tD_r} - 1) \quad (3.16)$$

Esta es la Ecuación que describe la evolución del desplazamiento cuadrático medio a través del tiempo, y está relacionado con las condiciones del sistema en concreto, así como la actividad que presenta la partícula.

Se puede simplificar aún más la expresión utilizando la definición del desarrollo en serie de Taylor para la exponencial (véase el apéndice A), facilitando su uso mediante una aproximación a tiempos cortos. Con  $t \ll \tau_R$  se tiene entonces:

$$W_t(t) = \left(6D_t + \frac{v_0^2}{D_r}\right) t + \frac{v_0^2}{2D_r^2} \left(1 - 2tD_r + \frac{4t^2 D_r^2}{2!} - 1\right)$$

Simplificando,

$$\implies W_t(t) = 6D_t t + v_0^2 t^2 \quad (3.17)$$

Luego para  $t \gg \tau_R$ , la exponencial de la Ec. 3.16 tiende a cero, por lo tanto:

$$W_t(t) = 6D_t t + v_0^2 \tau_R t - \frac{v_0^2}{2D_r^2} \quad (3.18)$$

Al graficar el análogo bidimensional del desplazamiento cuadrático medio generalizado, para tiempos cortos y para tiempos largos, de acuerdo a [14] se observan las gráficas de la Fig (3.5)

---

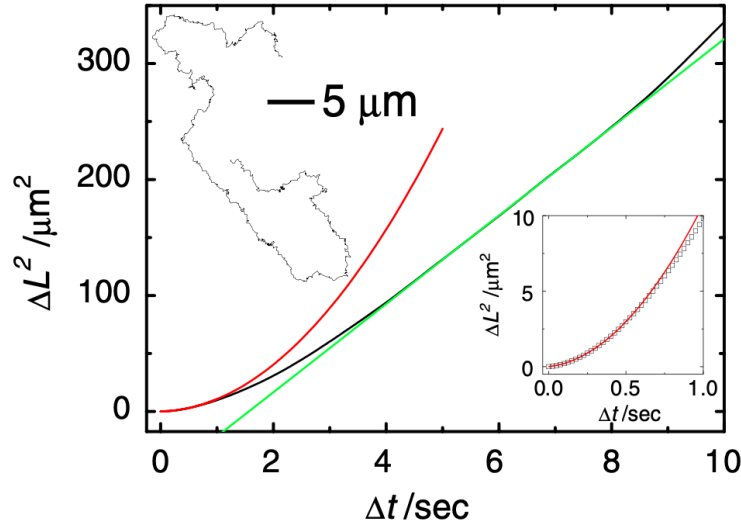


Figura 3.5: Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo para la trayectoria expuesta (esfera recubierta de platino en 10% de  $H_2O_2$ ), que se asemeja a una parábola (línea roja) con  $\Delta t \ll \tau_R$ , y una línea recta (línea verde) con  $\Delta t \gg \tau_R$ . [14]

### 3.6.2. Desplazamiento rotacional cuadrático medio para una partícula activa bidimensional dentro de la escala difusiva

Análogamente al cálculo del MSD, se calcula el MSRD para una partícula bidimensional que presenta actividad para la parte traslacional dentro de la escala difusiva (véase el apéndice B) y se llega a:

$$W_{\hat{u}} = 2(1 - e^{-D_r t}) \tag{3.19}$$

Análogamente para tiempos cortos:

$$W_{\hat{u}} = 2D_r t \tag{3.20}$$

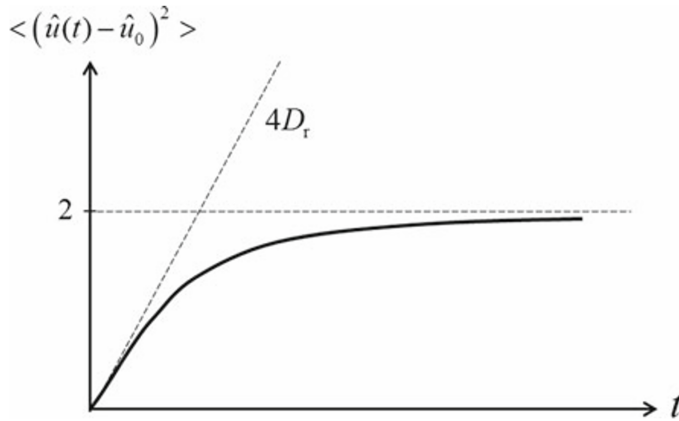


Figura 3.6: Análogo al MSD; el MSRD para una esfera browniana dentro de la escala difusiva cambia de  $2D_r t$  a  $4D_r t$  para tiempos cortos cuando se añade una componente angular. [10]

### 3.7. Un dipolo bajo los efectos de un campo magnético de acuerdo a Smoluchowski

Considerando el caso de una única partícula que se encuentra en el equilibrio, tomando el término para la parte rotacional de la Ec. (3.11), se tiene que:

$$0 = \frac{dP(\hat{\mathbf{u}}, t)}{dt} = D_r \hat{\mathbf{R}} \cdot \left[ \beta(\hat{\mathbf{R}} \Phi) P(\hat{\mathbf{u}}, t) + \hat{\mathbf{R}} P(\hat{\mathbf{u}}, t) \right]$$

$$\implies \hat{\mathbf{R}} P(\hat{\mathbf{u}}) = -\beta(\hat{\mathbf{R}} \Phi) P(\hat{\mathbf{u}}) \implies \frac{\hat{\mathbf{R}} P(\hat{\mathbf{u}})}{P(\hat{\mathbf{u}})} = -\beta(\hat{\mathbf{R}} \Phi)$$

Luego con  $\hat{\mathbf{R}} \ln P(\hat{\mathbf{u}}) = \frac{\hat{\mathbf{R}} P(\hat{\mathbf{u}})}{P(\hat{\mathbf{u}})}$  se llega a:

$$P(\hat{\mathbf{u}}) = e^{-\beta\Phi} \quad (3.21)$$

De acuerdo a la definición del potencial para un dipolo bajo los efectos de un campo magnético  $U_{ext} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_{ext}$ , con un campo magnético externo  $\mathbf{E}_{ext} = E_0 \hat{\mathbf{k}}$  de magnitud  $E_0$  en la dirección  $\hat{\mathbf{k}}$ ,

$$U_{ext} = -\mu E_0 \cos \theta$$

Se sustituye esta expresión en la Ec. (3.21), así que:

$$P(\hat{\mathbf{u}}) = e^{\beta\mu E_0 \cos \theta} = e^{E_0^* \cos \theta}$$

con  $E_0^* = \beta\mu E_0$ . Luego normalizando la PDF:

$$C \int d\hat{\mathbf{u}} P(\hat{\mathbf{u}}) = 1 \implies P(\hat{\mathbf{u}}) = \frac{E_0^* e^{E_0^* \cos \theta}}{4\pi \sinh E_0^*}$$

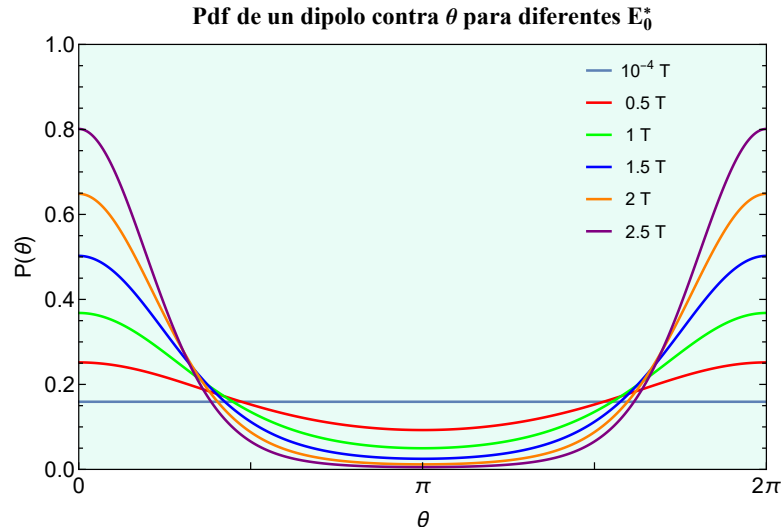


Figura 3.7: PDF de un dipolo en función de su orientación al variar la intensidad del campo magnético que se encuentra orientado en dirección del eje  $z$  positivo. Cuando el valor del campo tiende a cero, es igualmente probable encontrar la partícula en cualquier orientación. Conforme se aumenta la intensidad del campo, la probabilidad de hallar una partícula orientada en la dirección del campo aumenta, y tiende a cero conforme el ángulo se acerca a  $\pi$ .



# Capítulo 4

## Formalismo de Langevin

### 4.1. La Ecuación de Langevin

El modelo de Langevin se basa en la idea de que las partículas se encuentran en equilibrio térmico con su medio circundante, producto de ello el sistema presenta un movimiento Browniano que se incluye dentro de la ecuación de Langevin. Estas colisiones aleatorias son en gran medida la principal fuente de movimiento. La validez de la suposición depende de que haya tiempo suficiente para que las partículas alcancen dicho equilibrio. Además, la escala de tiempo se encuentra siempre presente en la constante de fricción, que cuantifica la pérdida de la velocidad de la partícula en cuestión, debido a la viscosidad del medio, es por ello que la escala de tiempo resulta tan importante, pues determina la frecuencia y la intensidad de las colisiones, y por ende de la dinámica del sistema.

La Ecuación de Langevin muestra la relación que existe entre la fuerza neta que actúa sobre alguna partícula del sistema con su movimiento teniendo en cuenta la fricción, y de términos estocásticos debido al movimiento Browniano:

$$m\ddot{\mathbf{r}}(t) = -\gamma_t\dot{\mathbf{r}}(t) + \sqrt{2k_B T\gamma_t} \mathbf{w}(t) \quad (4.1)$$

donde  $m\ddot{\mathbf{r}}(t)$  es el término de inercia,  $-\gamma_t\dot{\mathbf{r}}(t)$  corresponde a la fricción,  $\sqrt{2k_B T\gamma_t}\mathbf{w}(t)$  es el término de ruido blanco y  $\mathbf{w}(t)$  la variación aleatoria que se produce sobre la partícula debido a su naturaleza Browniana (véase el apéndice A).

#### 4.1.1. Simulación del movimiento browniano

Se puede resolver una ecuación diferencial ordinaria fácilmente utilizando el método de diferencias finitas. La solución de tiempo continuo  $x(t)$  se aproxima por una secuencia de tiempo discreto  $x_i$ , que es la solución de la correspondiente ecuación en diferencias finitas evaluada en los pasos de tiempo regulares  $t_i = i\Delta t$ . Si  $\Delta t$  es suficientemente pequeño  $x_i \approx x(t_i)$ . Una ecuación de diferencias finitas es obtenida desde la ecuación diferencial ordinaria reemplazando  $x(t)$  por  $x_i$ ,  $\dot{x}(t)$  por  $(x_i - x_{i-1})/\Delta t$ , y  $\ddot{x}(t)$  por  $(x_i - 2x_{i-1} + x_{i-2})/\Delta t^2$  (véase el apéndice C).

Considerando la Ec. (4.1) dentro de la escala de difusiva se puede despreciar el término inercial. Luego aplicando el método de diferencias finitas se tiene que:

$$x_i = x_{i-1} + \sqrt{2D_t\Delta t} \omega_i \quad (4.2)$$

La cuál es la forma más simple de simular una partícula con propiedades estocásticas de ruido blanco. En [7] se pueden hallar los resultados que obtuvieron para la simulación de una partícula browniana basada en ese modelo simple para una dimensión espacial como se puede ver en la Fig. (4.1), que muestra diferentes recorridos tomados en 3 simulaciones para distintos intervalos de

tiempo. En ellos se puede apreciar cómo la distribución de los puntos tiende a mantenerse dentro de un cierto rango definido a partir de un área de color gris oscuro.

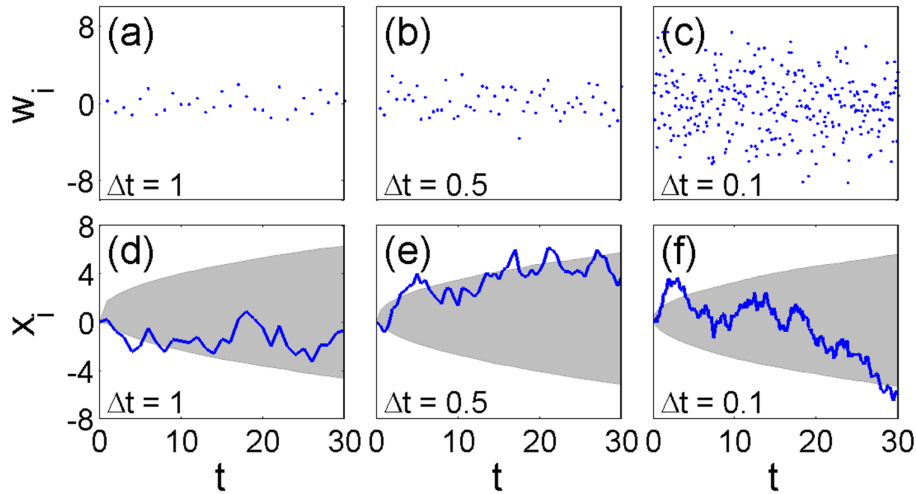


Figura 4.1: A medida que el paso del tiempo  $\Delta t$  disminuye, se deben emplear valores mayores del ruido blanco gaussiano  $w_i$  para aproximar la solución de la ecuación de difusión libre. (a)  $\Delta t = 1$ , (b) 0.5, y (c) 0.1. Las soluciones correspondientes de la ecuación de difusión libre en diferencias finitas en (d)–(f) para  $x_i$  (líneas) comportarse de manera similar. Aunque estas soluciones difieren porque son realizaciones específicas de un proceso aleatorio, sus propiedades estadísticas no cambian, como se puede ver al comparar las áreas sombreadas, que muestran las regiones dentro de una desviación estándar de la media de 10,000 realizaciones. [7]

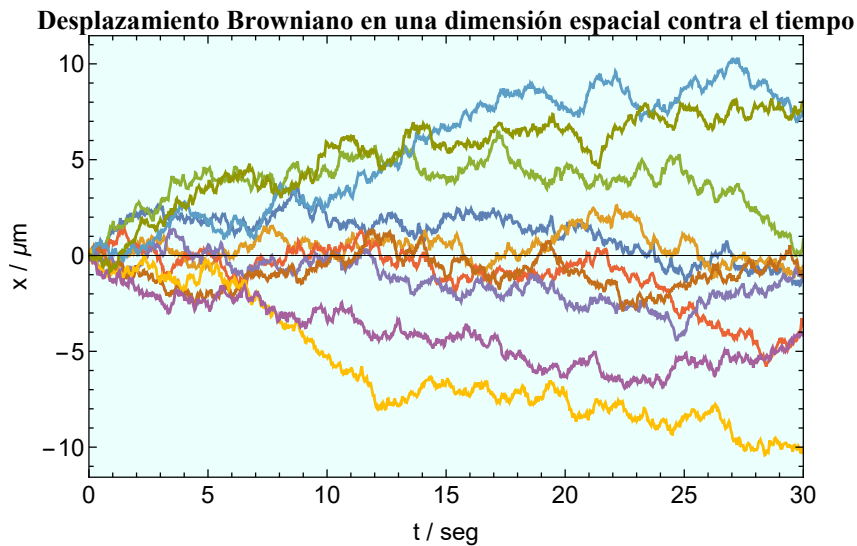


Figura 4.2: Comparando los resultados que se muestran en la Fig. 4.1 con el código generado en Mathematica® (véase el apéndice E), se pueden observar los recorridos brownianos de 10 partículas independientes en la siguiente figura (Nótese que las graficas se acoplan notablemente al área gris).

## 4.2. Formalismo de Langevin para una partícula activa dentro de la escala difusiva

Agregando un nuevo término que describe la actividad de la partícula ( $\gamma_t v_0 \hat{\mathbf{u}}$ , donde  $v_0$  es la velocidad correspondiente a la actividad), se tiene que la ecuación de Langevin para las traslaciones se vuelve:

$$m\ddot{\mathbf{r}}(t) = -\gamma_t \dot{\mathbf{r}}(t) + \gamma_t v_0 \hat{\mathbf{u}} + \sqrt{2k_B T \gamma_t} \mathbf{w}_t(t) \quad (4.3)$$

y para la parte rotacional, (con  $I = \frac{2}{5} m r^2$  como el momento de inercia para una esfera de masa uniforme  $m$  y radio  $r$ ) la Ecuación de Langevin se puede escribir como:

$$I\ddot{\boldsymbol{\theta}}(t) = -\gamma_r \dot{\boldsymbol{\theta}}(t) + \gamma_r \boldsymbol{\Omega}_0 + \sqrt{2k_B T \gamma_r} \mathbf{w}_r(t)$$

En este caso se considera que la partícula no cuenta con una velocidad angular de deriva  $\boldsymbol{\Omega}_0$ , por lo que se puede despreciar el término de la actividad rotacional, de tal forma que:

$$I\ddot{\boldsymbol{\theta}}(t) = -\gamma_r \dot{\boldsymbol{\theta}}(t) + \sqrt{2k_B T \gamma_r} \mathbf{w}_r(t) \quad (4.4)$$

Si en la Ec. (4.3) se toma como cero el término inercial, además con  $\mathbf{w}(t) = \boldsymbol{\omega}/\sqrt{\Delta t}$  y despejando:

$$\gamma_t \dot{\mathbf{r}}(t) = \gamma_t v_0 \hat{\mathbf{u}} + \sqrt{2k_B T \gamma_t} \frac{\boldsymbol{\omega}_r}{\sqrt{\Delta t}}$$

luego con  $D_t = k_B T / \gamma_t$  y haciendo algunos arreglos se llega a:

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = v_0 \hat{\mathbf{u}} + \sqrt{2D_t \Delta t} \boldsymbol{\omega}_r \quad (4.5)$$

Que resulta muy similar a la Ec. (4.2), solamente agregando un término adicional que corresponde al vector de velocidad debido a la actividad

Para resolver la Ec. (4.5), nuevamente se utiliza el algoritmo de diferencias finitas. Trabajando por separado cada grado de libertad, se tiene que las coordenadas de posición son,

$$\frac{dx(t)}{dt} = v_0 \sin \theta \cos \phi + \sqrt{2D_t \Delta t} \omega_x \quad ; \quad \frac{dy(t)}{dt} = v_0 \sin \theta \sin \phi + \sqrt{2D_t \Delta t} \omega_y$$

$$\frac{dz(t)}{dt} = v_0 \cos \theta + \sqrt{2D_t \Delta t} \omega_z$$

Entonces:

$$x_i = x_{i-1} + v_0 \sin \theta_{i-1} \cos \phi_{i-1} \Delta t + \sqrt{2D_t \Delta t} \omega_{x,i} \quad (4.6)$$

Nótese que se han agregado índices  $i - 1$  a los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ . Esto se debe a que la  $i$ -ésima iteración para la posición, depende de la iteración anterior para el término de la actividad en la partícula.

De manera análoga para las otras coordenadas de posición:

$$y_i = y_{i-1} + v_0 \sin \theta_{i-1} \sin \phi_{i-1} \Delta t + \sqrt{2D_t \Delta t} \omega_{y,i} \quad ; \quad z_i = z_{i-1} + v_0 \cos \theta_{i-1} \Delta t + \sqrt{2D_t \Delta t} \omega_{z,i}$$

Análogamente y partiendo de la Ec. (4.4), para los grados de libertad correspondientes a las orientaciones,

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = \sqrt{2D_r \Delta t} \omega_{\theta,i} \quad ; \quad \frac{d\phi(t)}{dt} = \sqrt{2D_r \Delta t} \omega_{\phi,i}$$

Haciendo las respectivas sustituciones a partir de los términos involucrados que aparecen en el apéndice C se llega a,

$$\theta_i = \theta_{i-1} + \sqrt{2D_r\Delta t} \omega_{\theta,i} \quad ; \quad \phi_i = \phi_{i-1} + \sqrt{2D_r\Delta t} \omega_{\phi,i}$$

Se tienen entonces las ecuaciones de movimiento traslacional (para  $x_i$ ,  $y_i$  y  $z_i$ ) y rotacional (para  $\theta_i$  y  $\phi_i$ ) que se incluyen dentro del código para describir la dinámica de la partícula activa.

### 4.3. Formalismo de Langevin para una partícula activa dentro de la escala balística

Aplicando C.1 y C.3 sobre la Ec. 4.3:

$$\frac{m(x_i - 2x_{i-1} + x_{i-2})}{\Delta t^2} = \frac{-\gamma_t(x_i - x_{i-1})}{\Delta t} + \gamma_t v_0 \sin \theta_{i-1} \cos \phi_{i-1} + \sqrt{2k_B T \gamma_t} \frac{\omega_{x,i}}{\sqrt{\Delta t}}$$

$$x_i = \frac{[(\gamma_t \Delta t + 2m) x_{i-1}] - m x_{i-2} + \gamma_t v_0 \sin \theta_{i-1} \cos \phi_{i-1} \Delta t^2 + \sqrt{2k_B T \gamma_t \Delta t} \omega_{x,i} \Delta t}{m + \gamma_t \Delta t} \quad (4.7)$$

De manera análoga para las otras coordenadas de posición:

$$y_i = \frac{[(\gamma_t \Delta t + 2m) y_{i-1}] - m y_{i-2} + \gamma_t v_0 \sin \theta_{i-1} \sin \phi_{i-1} \Delta t^2 + \sqrt{2k_B T \gamma_t \Delta t} \omega_{y,i} \Delta t}{m + \gamma_t \Delta t} \quad (4.8)$$

$$z_i = \frac{[(\gamma_t \Delta t + 2m) z_{i-1}] - m z_{i-2} + \gamma_t v_0 \cos \theta_{i-1} \Delta t^2 + \sqrt{2k_B T \gamma_t \Delta t} \omega_{z,i} \Delta t}{m + \gamma_t \Delta t} \quad (4.9)$$

Y para las coordenadas orientacionales, de acuerdo a la Ec. (4.4), y aplicando sobre esta C.2 y C.4 se llega a que:

$$\theta_i = \frac{[(\gamma_r \Delta t + 2I) \theta_{i-1}] - I \theta_{i-2} + \sqrt{2k_B T \gamma_r \Delta t} \omega_{\theta,i} \Delta t}{I + \gamma_r \Delta t} \quad (4.10)$$

$$\phi_i = \frac{[(\gamma_r \Delta t + 2I) \phi_{i-1}] - I \phi_{i-2} + \sqrt{2k_B T \gamma_r \Delta t} \omega_{\phi,i} \Delta t}{I + \gamma_r \Delta t} \quad (4.11)$$

### 4.4. Formalismo de Langevin para un sistema de múltiples partículas dipolares activas

Para un sistema de  $N$  partículas, se tienen  $N$  ecuaciones de movimiento que describan la dinámica individual de cada una de las partícula. Al igual que el caso del formalismo de Langevin para una partícula activa, esta dinámica se encuentra condicionada a las interacciones hidrodinámicas, a la fuerza estocástica y la actividad de la propia partícula coloidal. Sin embargo, a cada una de las ecuaciones les es asignado un nuevo término que dictamina su interacción con el resto de las partículas brownianas (véase el apéndice D). Dicho término es la fuerza de interacción sobre la  $j$ -ésima partícula debido a las fuerzas internas que les ejercen las otras partículas coloidales del sistema, definida como:

$$\mathbf{F}_j^{int} = \mathbf{F}_j^{WCA} + \mathbf{F}_j^D$$

donde,

$$\mathbf{F}_j^{WCA} = \sum_{1 \leq k \neq j}^N \mathbf{F}_{jk}^{WCA} = \sum_{1 \leq k \neq j}^N \left\{ 24\epsilon \left( \frac{1}{r_{jk}^2} \right) \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{jk}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{jk}} \right)^6 \right] \mathbf{r}_{jk} \right\} \quad (4.12)$$

y

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_j^D = \sum_{1 \leq k \neq j}^N \mathbf{F}_{jk}^D = \sum_{1 \leq k \neq j}^N \frac{3\mu^2}{r_{jk}^7} \{ [r_{jk}^2 (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{u}}_{ik}) - 5 (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{jk}) (\hat{\mathbf{u}}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})] \mathbf{r}_{jk} + \dots \\ \dots r_{jk}^2 [(\hat{\mathbf{u}}_k \cdot \mathbf{r}_{jk}) \hat{\mathbf{u}}_j + (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{jk}) \hat{\mathbf{u}}_k] \} \end{aligned} \quad (4.13)$$

La fuerza  $\mathbf{F}_j^{WCA}$  es consecuencia de la influencia que ejerce el potencial de Weeks-Chandler-Andersen sobre la  $j$ -ésima partícula al superponerse con una  $k$ -ésima partícula. El cuál se representa en la Fig. (4.3) para distintos valores de  $\epsilon$ . Para los algoritmos construidos en esta tesis se utilizó la magnitud de pozo de potencial  $\epsilon = 1.19007 \times 10^{-19} J$ , el cuál corresponde casi al potencial de un pequeño pozo cuadrado.

### Potencial de WCA contra la separación (Para varios valores de $\epsilon$ )

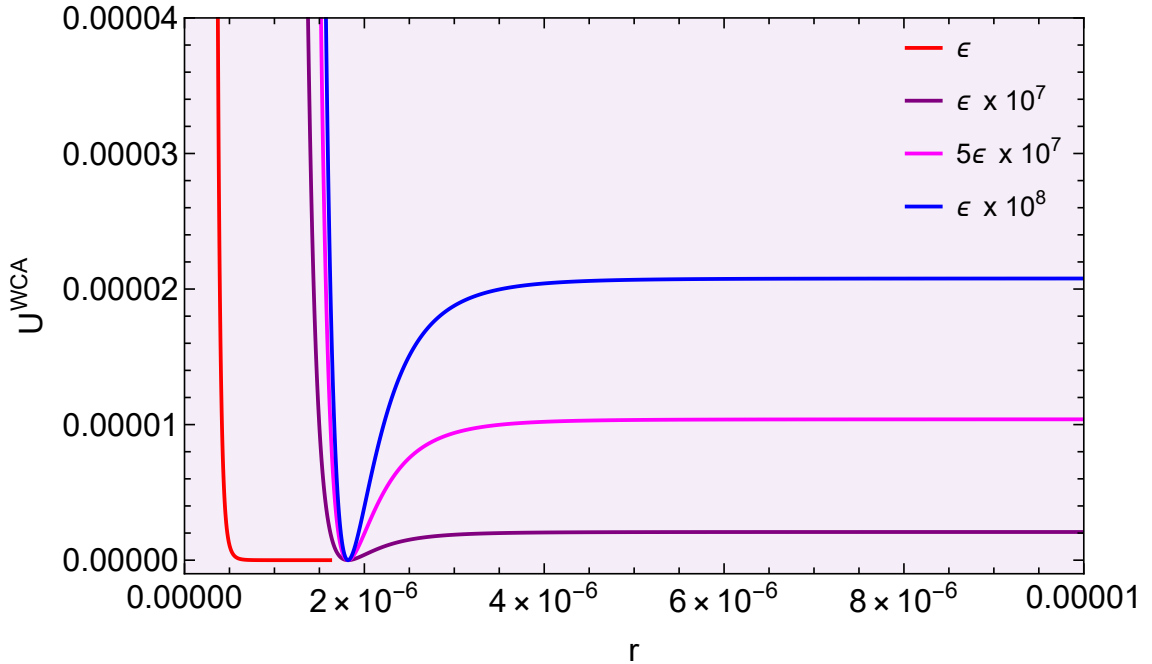


Figura 4.3: La gráfica en rojo muestra el potencial de Weeks-Chandler-Andersen (en Joules) contra la separación entre partículas (en metros) para una distancia igual o menor a  $\sigma$ ; el potencial presenta un crecimiento acelerado al disminuir la distancia a partir de aproximadamente la distancia  $\sigma/3$ . Las otras tres gráficas representan los potenciales para distintos valores de  $\epsilon$ , con  $\epsilon = 2.0779 \times 10^{-13} J$ ; concretamente, para el color morado es  $10^7$  veces mayor, para el color magenta es  $5 \times 10^7$  veces mayor, y para el color azul es  $10^8$  veces mayor. Estas últimas tres para una distancia que puede ser mayor a  $\sigma$  para contrastar las forma general que presentan las gráficas.

Luego separando por componentes a la fuerza  $\mathbf{F}_j^{int}$  (que por simplicidad para implementar las ecuaciones en el código se reducirán a solo dos coordenadas espaciales),

$$\mathbf{F}_j^{int} = (F_{xj}^{WCA} + F_{xj}^D) \hat{i} + (F_{yj}^{WCA} + F_{yj}^D) \hat{j}$$

Ahora para poder implementar las fuerzas a las  $N$  ecuaciones que corresponden a las formas de las ecuaciones (4.7), (4.8) y (4.9) se discretizan las fuerzas para  $i$  iteraciones,

$$F_{xj}^{int} \longrightarrow F_{xij}^{int} \quad ; \quad F_{yj}^{int} \longrightarrow F_{yij}^{int}$$

De tal forma que anexando la fuerza a la ecuación de movimiento que se tenía con anterioridad y resolviendo por diferencias finitas se llega a:

$$\begin{aligned} x_{ij} = & \left[ (\gamma_t \Delta t + 2m) x_{i-1,j} - m x_{i-2,j} + \gamma_t v_0 \cos \theta_{i-1,j} \Delta t^2 + \dots \right. \\ & \left. \dots \sqrt{2k_B T \gamma_t \Delta t} \omega_{xij} \Delta t + F_{xij}^{int} \Delta t^2 \right] / (m + \gamma_t \Delta t) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Y de igual forma para las otras coordenadas de posición,

$$\begin{aligned} y_{ij} = & \left[ (\gamma_t \Delta t + 2m) y_{i-1,j} - m y_{i-2,j} + \gamma_t v_0 \sin \theta_{i-1,j} \Delta t^2 + \dots \right. \\ & \left. \dots \sqrt{2k_B T \gamma_t \Delta t} \omega_{yij} \Delta t + F_{yij}^{int} \Delta t^2 \right] / (m + \gamma_t \Delta t) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Análogamente para la coordenada orientacional:

$$\theta_{ij} = \left[ (\gamma_r \Delta t + 2I) \theta_{i-1,j} - I \theta_{i-2,j} + \sqrt{2k_B T \gamma_r \Delta t} \omega_{\theta ij} \Delta t + \tau_{\theta ij}^{int} \Delta t^2 \right] / (I + \gamma_r \Delta t) \quad (4.16)$$

Dichas ecuaciones para las diferentes coordenadas son las implementadas dentro de los códigos en Mathematica<sup>®</sup> que describen la dinámica de un sistema dipolar activo con interacciones. Para la escala difusiva simplemente se establece  $m = 0$  dentro de las definiciones para las constantes al inicio del código en cuestión.

## 4.5. Formalismo de Langevin para un sistema dipolar activo bajo la influencia de un campo magnético externo

En general para cualquier campo uniforme (es decir, que presenta invarianza respecto a las coordenadas de posición) se tiene que la fuerza neta aplicada sobre el dipolo debido a la interacción eléctrica es de cero. Esto se puede corroborar al sustituir dicho campo uniforme arbitrario en la Ec. (E.3) (pues al aplicarle el gradiente da como resultado cero). Esto puede llegar a ser de suma utilidad en momentos cuando solamente se requiera modificar la dirección del dipolo por medio del campo externo, ya que de esa manera se puede manejar la trayectoria debido a la actividad intrínseca de las partículas sin necesidad de que, en adición, la distribución de partículas se acelere (cosa que inevitablemente sucedería de ser el caso contrario y por ende incrementaría la velocidad de desplazamiento final). Por esta razón y por simplicidad aquí se considera un campo uniforme en dirección del eje  $y$  (aunque podría tratarse de una dirección arbitraria, pues en principio se trata de un sistema isótropo y sin delimitaciones que interaccionen con las partículas para alguna dirección en específico). Por tanto se tiene que para la  $j$ -ésima partícula en la  $i$ -ésima iteración:

$$\mathbf{F}_{i,j}^E = \mathbf{0}$$

Lo que mantiene inalteradas las ecuaciones (4.14) y (4.15) para la descripción de la dinámica traslacional.

4.5 Formalismo de Langevin para un sistema dipolar activo bajo la influencia de un campo magnético externo

Ahora bien, aún es necesario anexar el término de interacción debido al campo externo  $\tau_j^E$  (véase el apéndice E) a las  $N$  ecuaciones para la parte orientacional de las partículas; tal que la torca de interacción es la suma de las interacciones internas y las interacciones externas entre las partículas y el campo externo:

$$\tau_j^{Int} = \tau_j^{int} + \tau_j^E$$

De tal forma que:

$$\theta_{ij} = \left[ (\gamma_r \Delta t + 2I) \theta_{i-1,j} - I \theta_{i-2,j} + \sqrt{2k_B T \gamma_r \Delta t} \omega_{\theta_{ij}} \Delta t + \tau_{\theta_{ij}}^{Int} \Delta t^2 \right] / (I + \gamma_r \Delta t) \quad (4.17)$$

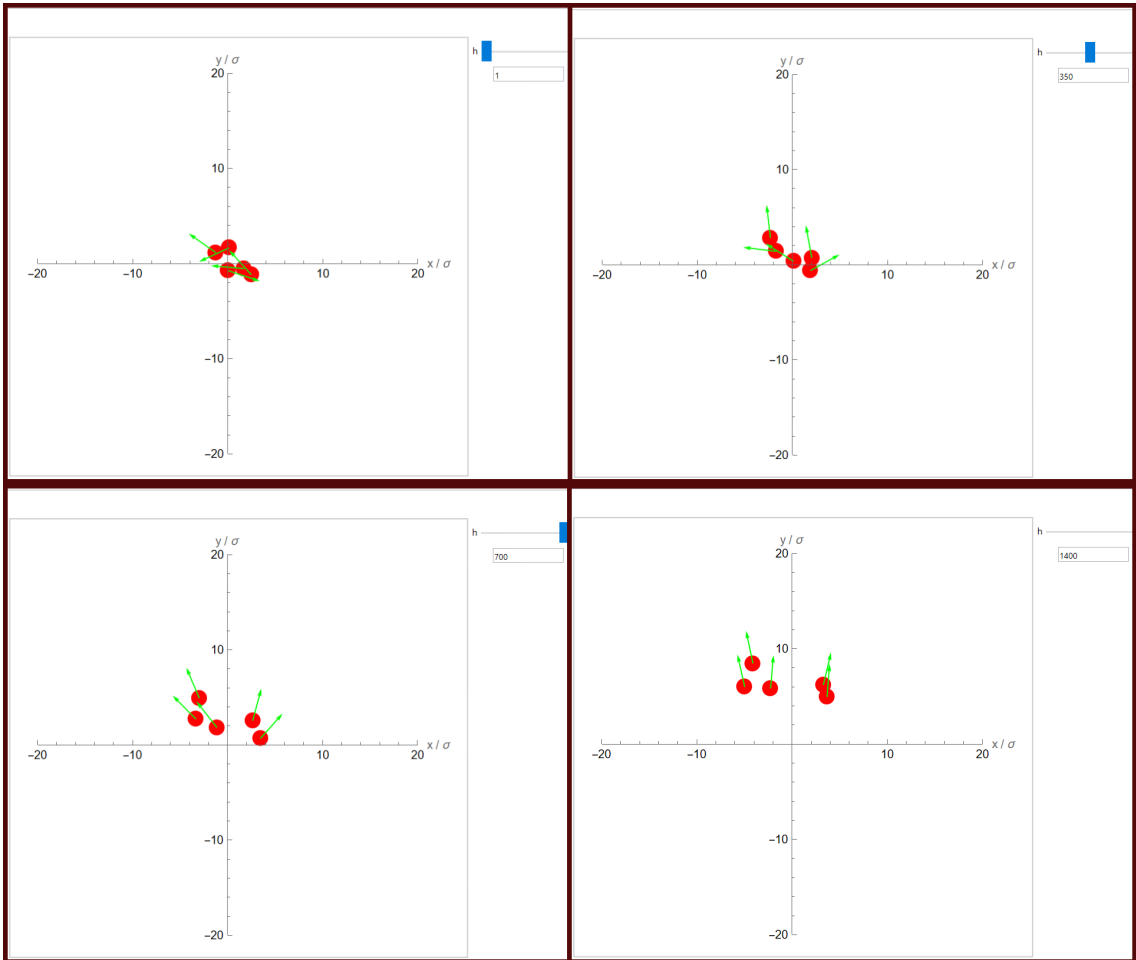


Figura 4.4: Sistema dipolar activo reorientado por medio de un campo magnético  $E_0 = 1 T$  en dirección del eje vertical. De izquierda a derecha se muestra la evolución del sistema; los dos recuadros superiores corresponden al primer y al paso número 350; luego en los dos recuadros inferiores se muestran los pasos 700 y 1400 respectivamente, con pasos del tamaño  $\Delta t = 0.3 ms$ .



## Capítulo 5

# Resultados y análisis

Luego, graficando las Ec. (3.16), (3.18) y (3.17) se pueden visualizar los resultados teóricos obtenidos acorde al formalismo de Smoluchowski:

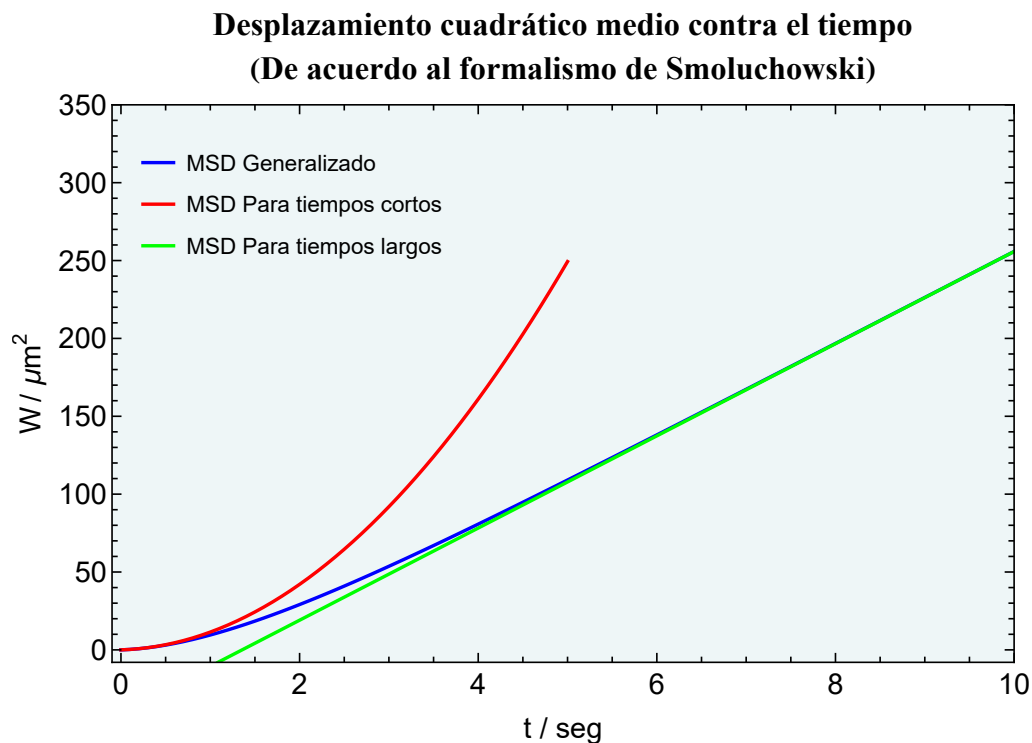


Figura 5.1: Desplazamiento cuadrático medio para diferentes escalas de tiempo obtenidos teóricamente, en contraste con los resultados que muestra la Fig (3.5). La línea azul representa la función del MSD de acuerdo a la Ec. (3.16), la roja a la (3.17), y la verde la (3.18). La forma de las ecuaciones graficadas presenta una considerable similitud con los resultados obtenidos experimentalmente en el trabajo citado (Cabe resaltar que dicho trabajo experimental se realizó considerando solamente dos dimensiones espaciales debido a la técnica utilizada. En este trabajo se consideraron las tres dimensiones espaciales cuyos resultados se plasman en esta figura).

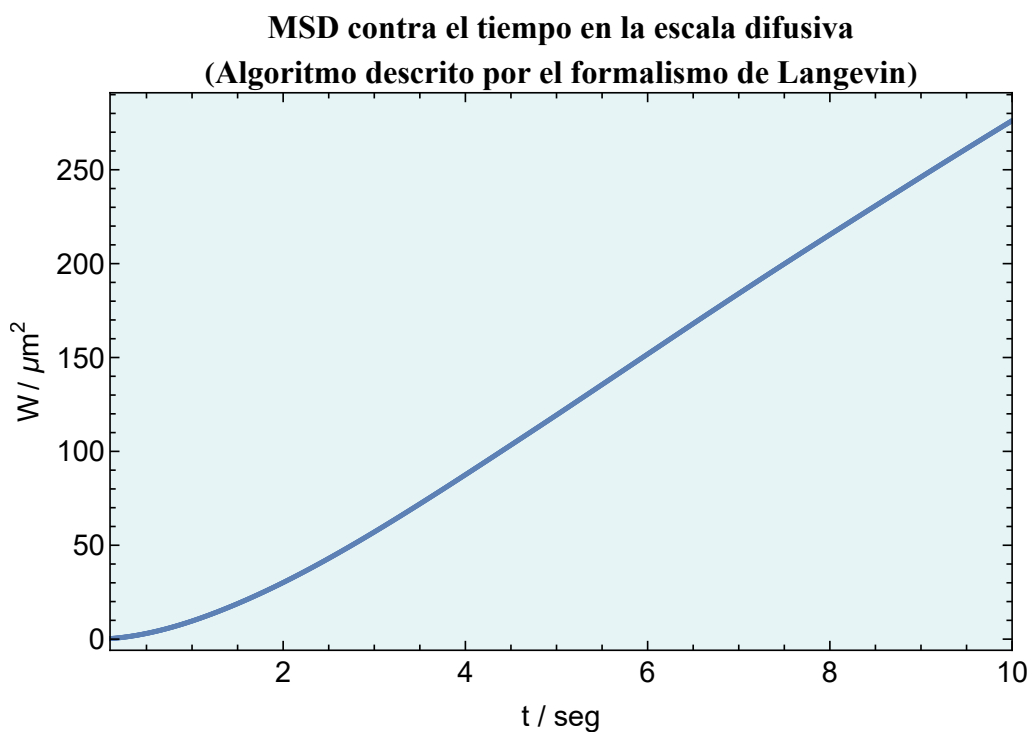


Figura 5.2: Desplazamiento cuadrático medio para una partícula activa bajo la escala de tiempo difusiva. Teóricamente se encuentra que el número de pasos balísticos en los 10 s graficados es aproximadamente de más de 58 millones. El número de pasos correspondientes a este algoritmo es de 2000, promediados sobre 50000 iteraciones. A pesar de ser solo una aproximación, la gráfica se asemeja en cuanto la pronunciación de la función graficada, que es similar a los resultados teóricos del formalismo de Smoluchowski que se ven reflejados en la Fig. (5.1) para la gráfica azul.

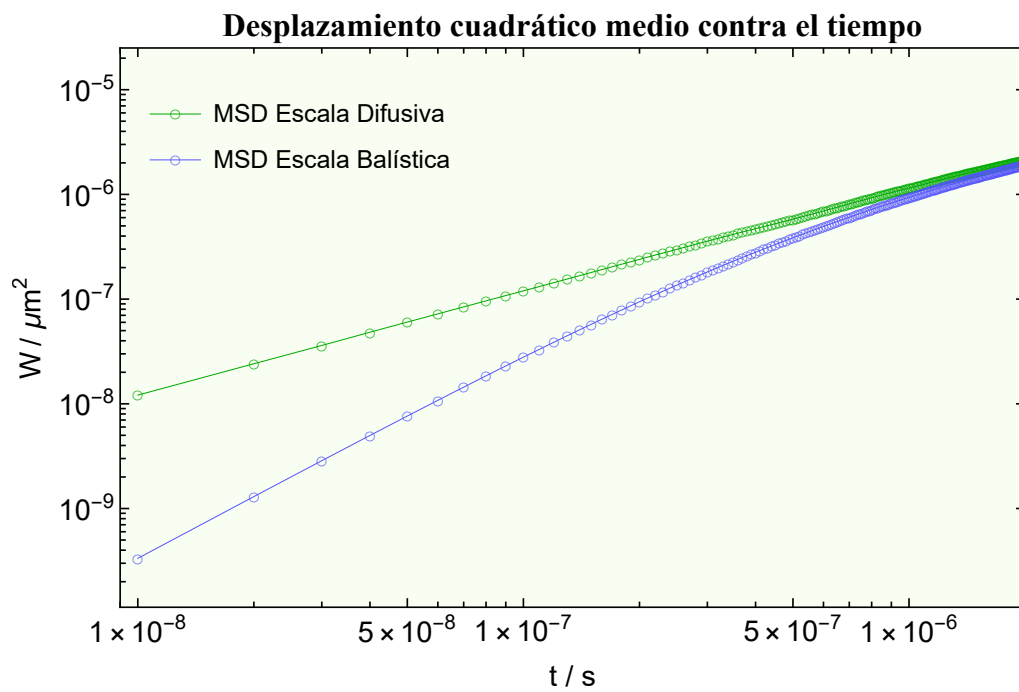


Figura 5.3: La gráfica en color verde muestra el desplazamiento cuadrático medio de una partícula activa bidimensional en la región difusiva de acuerdo al formalismo de Smoluchowski. La gráfica en color azul en cambio lo muestra para la región balística para la misma partícula. En contraste con los resultados que se muestran en [7], la gráfica muestra un comportamiento muy similar. Dichas gráficas se obtuvieron a partir de 1000 pasos promediados sobre 15000 iteraciones.

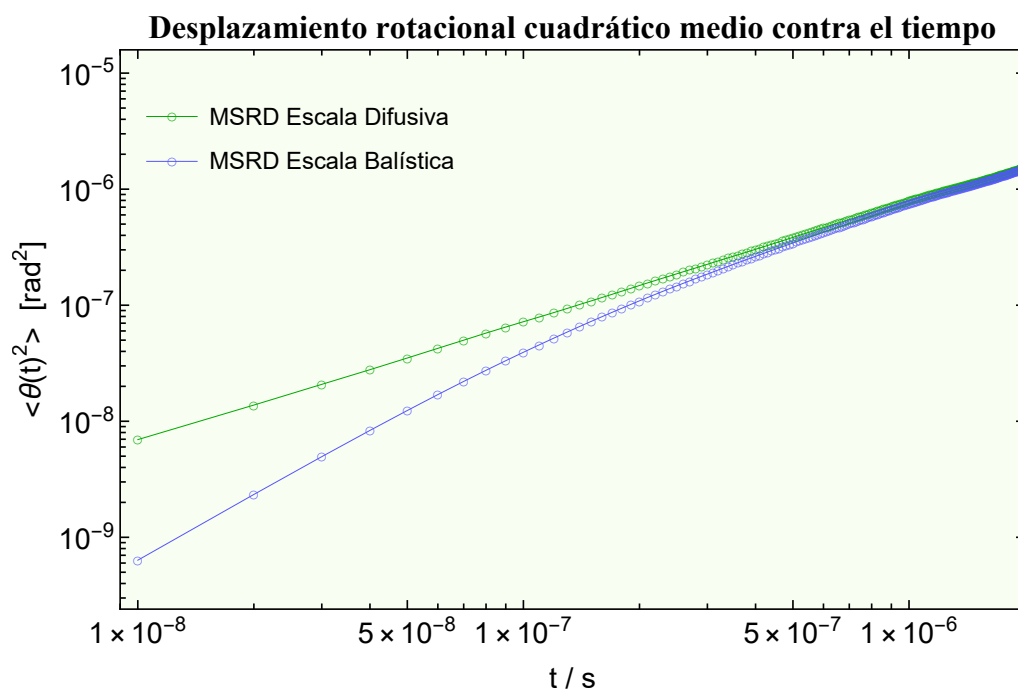


Figura 5.4: De manera análoga a la Fig. 5.3, se graficó en base al MSRD para una partícula bidimensional activa. Dichas gráficas se obtuvieron a partir de 1000 pasos promediados sobre 15000 iteraciones.

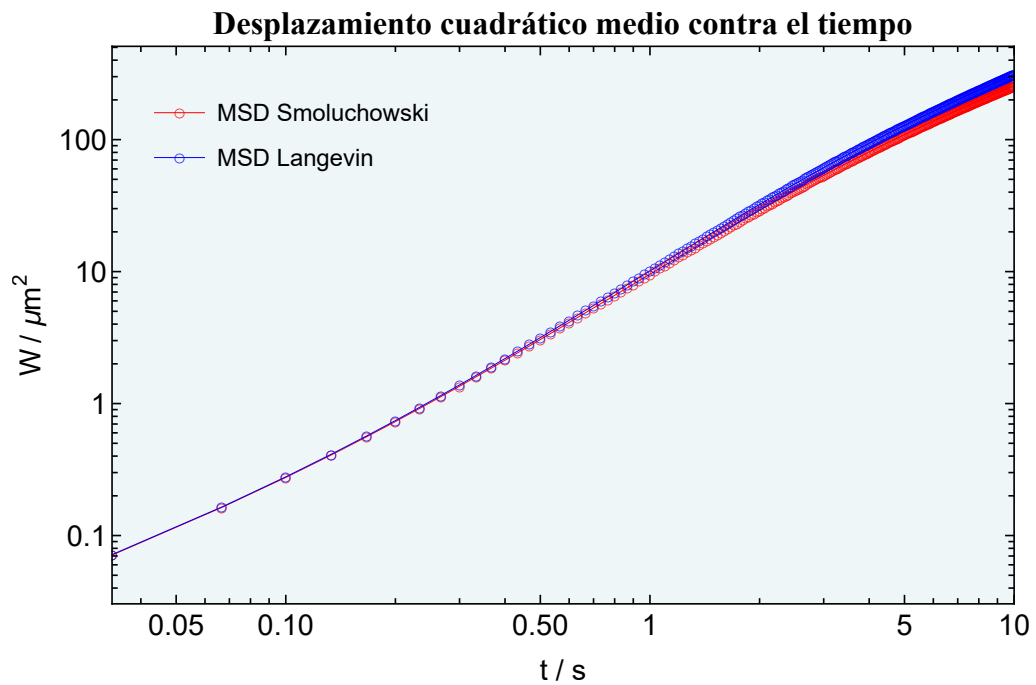


Figura 5.5: Para una partícula tridimensional con actividad dentro de la escala difusiva se muestran los MSD correspondientes al formalismo de Smoluchowski y el formalismo de Langevin. La gráfica azul fue obtenida para 300 pasos, promediados sobre 15,000 iteraciones. Para tiempos largos, el MSD teórico es de aproximadamente  $2.959 \times 10^{-11}$  veces el tiempo, mientras que el MSD calculado a partir de la simulación es de  $3.81 \times 10^{-11}$  veces el tiempo.

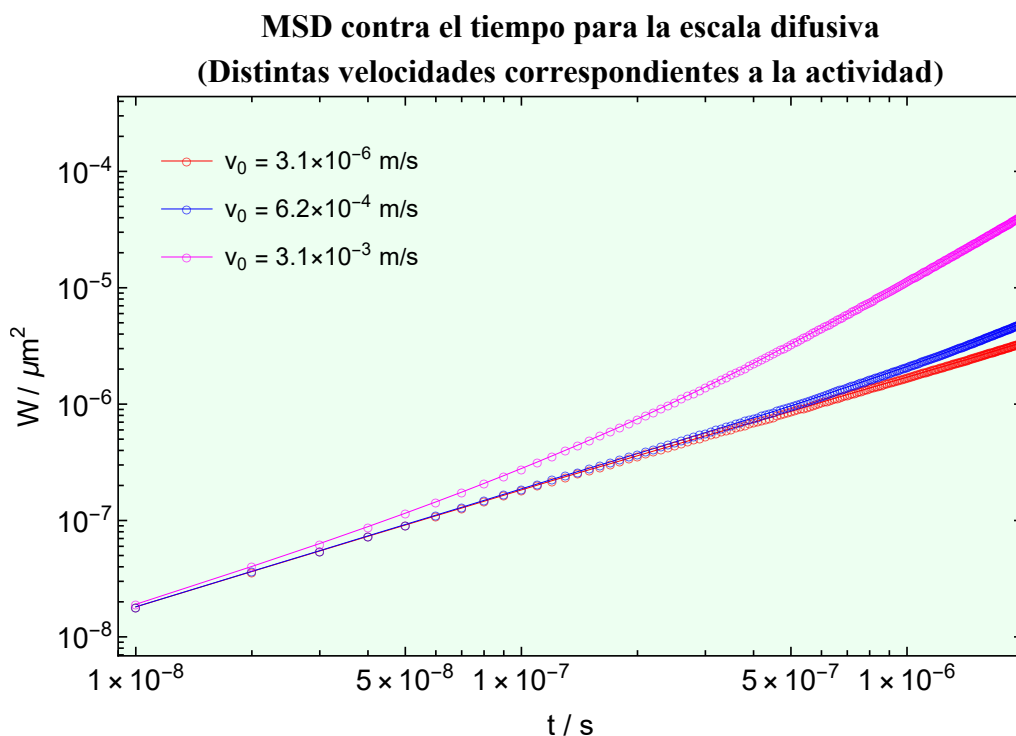


Figura 5.6: Gráficas obtenidas a partir de 500 pasos promediados sobre 12000 iteraciones. En ellas se muestra el MSD de una partícula activa tridimensional dentro de la escala difusiva para distintas velocidades que corresponden a la actividad acorde al formalismo de Langevin. Para intervalos de tiempo tan pequeños es difícil percibir un cambio notable en el MSD de las partículas si se modifica  $v_0$  para valores dentro del mismo orden de magnitud. Como se puede observar, el cambio es mínimo entre la gráfica roja y la azul, cuyos valores  $v_0$  varían de  $3.1 \times 10^{-6}$  m/s hasta  $6.2 \times 10^{-4}$  m/s respectivamente, a pesar de que la diferencia entre las velocidades es significativa.

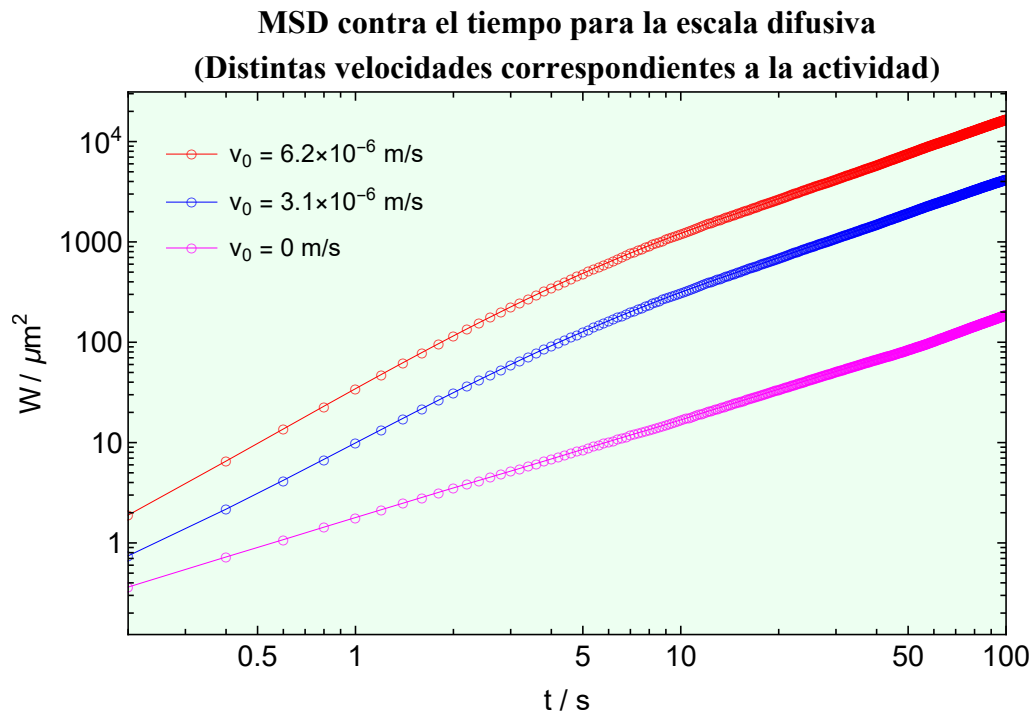


Figura 5.7: Tomando un intervalo de tiempo mucho más grande que en el de la Fig. 5.6 (de 100 s en este caso), se puede ver cómo a medida que aumenta la actividad también lo hace el MSD, incluso para variaciones pequeñas del orden de los micrómetros. En la gráfica color magenta se puede observar cómo se ve el MSD para una partícula sin actividad, la cual crece de manera lineal a diferencia de las otras dos gráficas. Dichos datos pueden contrastarse con los resultados teóricos que se muestran en [5].

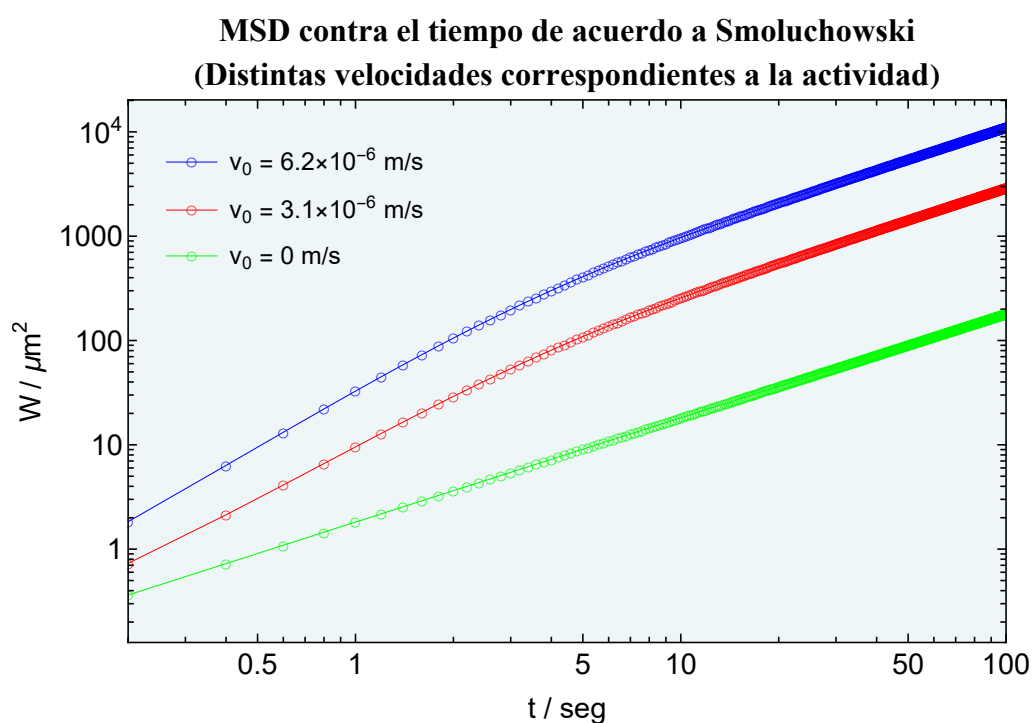


Figura 5.8: MSD de una partícula activa tridimensional dentro de la escala difusiva para distintas velocidades que corresponden a la actividad acorde al formalismo de Smoluchowski. Las condiciones y valores para las constantes son iguales que en la Fig. (5.7). Las gráficas son prácticamente iguales, lo que corrobora el apego que hay entre la parte computacional de Langevin con los resultados que arroja el formalismo de Smoluchowski.

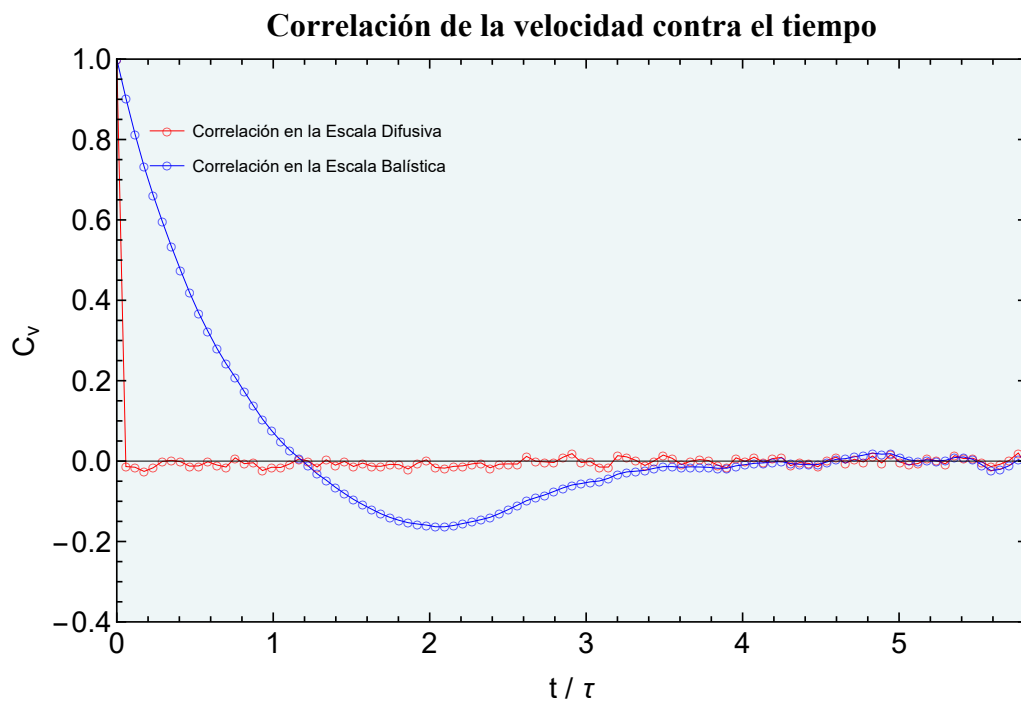


Figura 5.9: Para la misma partícula activa de la anterior gráfica, la velocidad no presenta correlación alguna entre cada uno de los pasos para la escala balística como se puede observar en la gráfica roja, que desciende abruptamente a cero y se mantiene ahí en promedio. Por otra parte, dentro de la escala difusiva se encuentra que la autocorrelación va descendiendo progresivamente para posteriormente estabilizarse alrededor de cero. Estos resultados concuerdan a los obtenidos en [7].

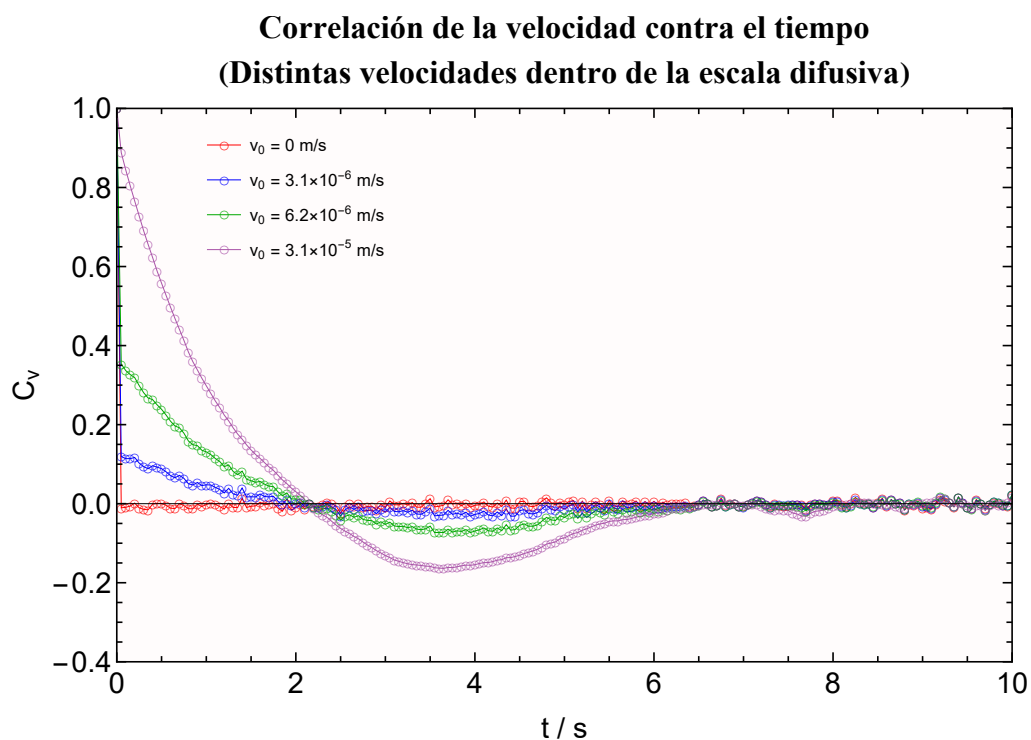


Figura 5.10: Correlación de la velocidad para partículas con distintas velocidades de actividad, graficadas a partir de 200 pasos y promediadas sobre 20000 iteraciones. El término de actividad actúa significativamente para la autocorrelación de la velocidad. A menor velocidad de actividad, la gráfica tiende a presentar menor correlación más rápidamente. Cuando la velocidad de actividad es igual a cero, la autocorrelación se vuelve nula y la gráfica es prácticamente idéntica a la que se presenta para la escala difusiva de la Fig. (5.9). Aunque para intervalos de tiempo cortos, todas las gráficas tienden a dicha forma.

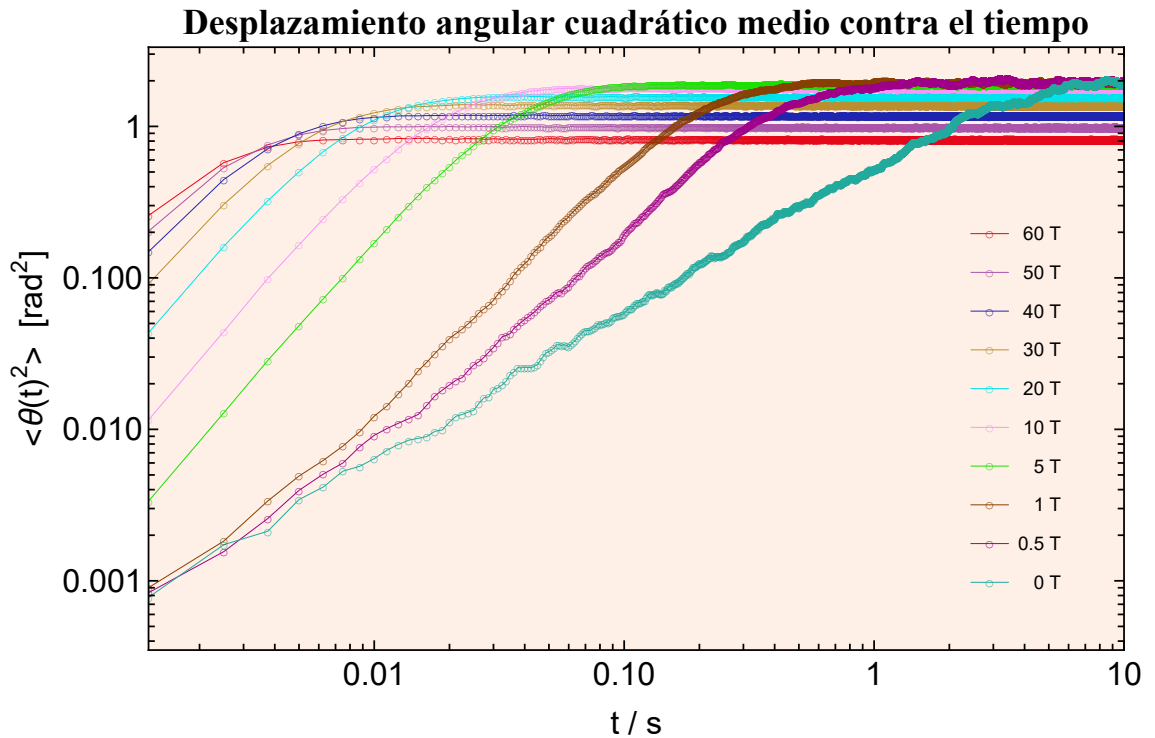


Figura 5.11: MSRD en la escala difusiva para un dipolo bidimensional activo orientado inicialmente en el eje horizontal, bajo la influencia de distintos valores del campo magnético orientados sobre el eje  $z$ . Para la gráfica sin influencia del campo externo se muestra una tendencia a  $\text{MSRD} = 2$  para tiempos muy largos como se era de esperar, de acuerdo a los resultados del apéndice B. Conforme se aumenta el valor del campo magnético (desde 0 hasta 60 T) las gráficas van tendiendo a dicho valor más rápidamente, y progresivamente irán disminuyendo el valor de la tendencia como se ve reflejado para gráficas con mayor valor del campo magnético externo; esto debido a que alcanzan un equilibrio orientacional más rápido al aumentar el campo que limita su movilidad angular. Dichas gráficas fueron contruidas a partir de 8000 pasos y promediadas sobre 200 simulaciones.

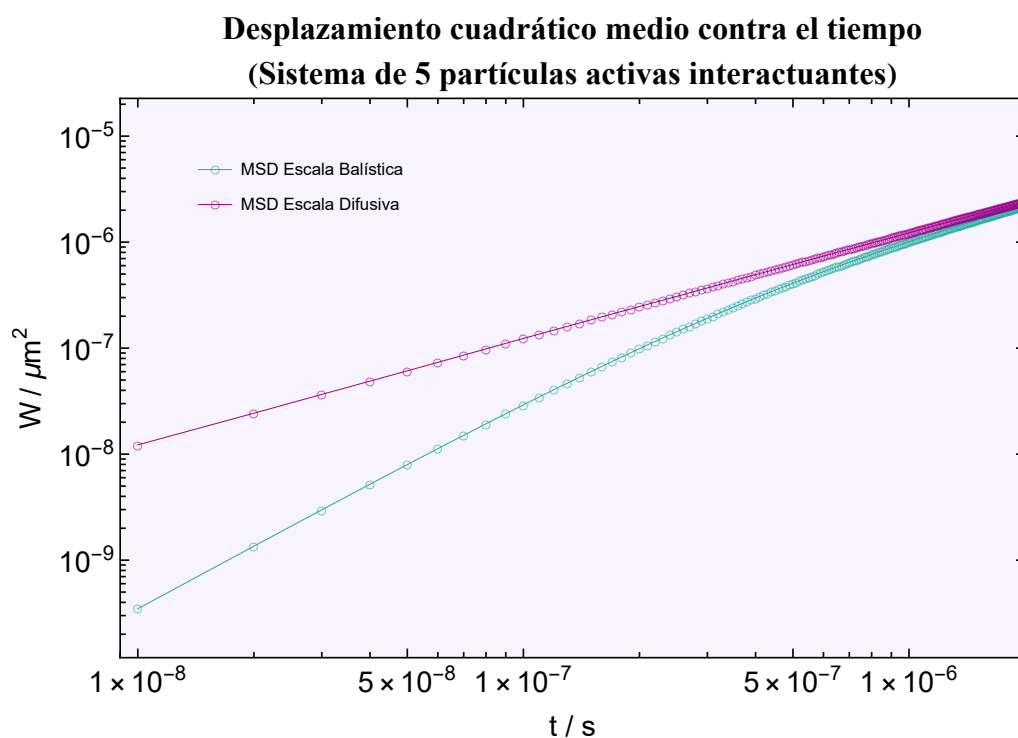


Figura 5.12: MSD de un sistema de dipolos bidimensionales activos que interactúan entre sí, obtenido a partir de 1000 pasos sobre 9000 iteraciones. En contraste con la Fig. (5.3), la gráfica mantiene su forma; las interacciones entre dipolos no afectan considerablemente el resultado, debido a que se trata de un número muy pequeño de ellas.

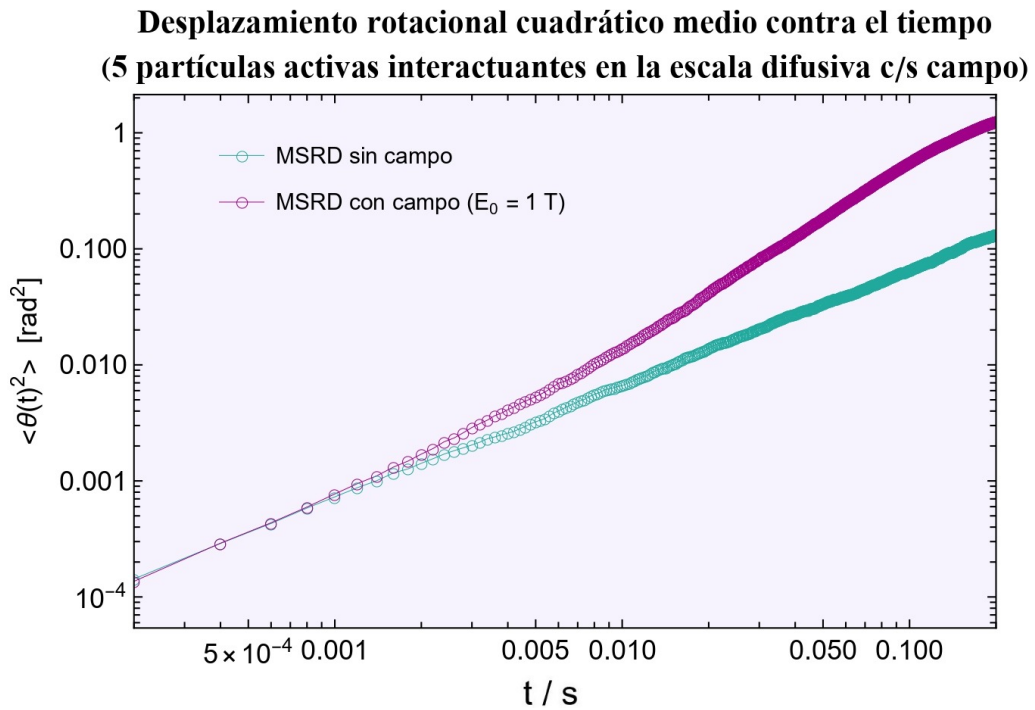


Figura 5.13: Gráficas contruidas a partir de 1000 pasos, y promediadas sobre 15000 iteraciones en un sistema de 5 dipolos bidimensionales activos generados en posiciones horizontales  $\theta = 0$  o  $\theta = \pi$ . A diferencia de la Fig. (5.11), aquí se toma un intervalo de tiempo más pequeño; no obstante, se muestra esa tendencia del MSRD a incrementarse más rápidamente al aumentar el valor del campo magnético; en este caso, desde  $0 T$  hasta  $1 T$ .



## Capítulo 6

# Conclusiones

Se analizaron distintos tipos de sistemas activos; desde un caso menos complejo (una partícula activa sin interacciones, donde se consideraron las 3 dimensiones espaciales), cuyos resultados computacionales se apegaron apropiadamente con los resultados que arroja el formalismo de Smoluchowski (tal es el caso del MSD a tiempos largos, que crece a un ritmo de aproximadamente  $2.959 \times 10^{-11}$  veces el tiempo de acuerdo a Smoluchowski; y los resultados computacionales muestran una tasa de incremento de  $3.81 \times 10^{-11}$  veces el tiempo. Esto se puede encontrar al analizar la pendiente de las gráficas, que indica la difusión que presentan estos sistemas); hasta el caso extrapolado de un sistema de 5 dipolos activos interactuantes, que además se encuentran bajo la influencia de un campo magnético externo, en donde se trabajó solamente sobre dos dimensiones espaciales para simplificar el algoritmo. Teniendo como objeto de análisis el cálculo de la autocorrelación de la velocidad, así como el MSD y el MSRD para diferentes condiciones sistemáticas, como el variar la intensidad del campo magnético, las velocidades de actividad o contrastando para distintas escalas de tiempo (en donde para todos los casos, las gráficas en la escala balística tienden a las gráficas en la escala difusiva pasado un tiempo).

Concluyendo que los resultados bidimensionales se asemejan en gran medida a los tridimensionales (para el MSD aumentando solamente el coeficiente que multiplica a  $D_r$ , desde 4 a 6, viéndose de esta manera un pequeño incremento reflejado en el crecimiento de la gráfica; análogamente para el MSRD). Además, al incrementar la velocidad de actividad, suelen presentarse cambios notorios tanto en las gráficas del MSD (que crecen más rápidamente), como en la autocorrelación de la velocidad, donde para la escala difusiva comienza a incrementarse la autocorrelación para los primeros pasos de tiempo conforme se incrementa la velocidad (caso contrario del caso sin actividad, donde no hay correlación para la escala difusiva).

Por otra parte, las interacciones entre dipolos juegan un papel importante en la dinámica de estos sistemas, pues reorientan de manera simultánea al conjunto de dipolos; no obstante, al solo considerar 5 de ellos, las interacciones no afectan de manera consirable el comportamiento del sistema. Luego las interacciones con el campo magnético aplicado tienden a alinear los dipolos, por lo que es una fuente importante para limitar la movilidad angular de las partículas dipolares, teniendo como repercusión directa el aumento de la velocidad con la que crece el MSRD, pero disminuyendo la tendencia de esta misma al alcanzar un cierto valor; lo que a su vez aumenta hasta cierto punto el MSD, pues los dipolos avanzan en una única dirección debido a la actividad.

La importancia de estos resultados radica en el contraste y la corroboración que hay entre la parte teórica con los datos obtenidos mediante las simulaciones, en relación con datos experimentales que se han obtenido con anterioridad en los trabajos citados. Esto sirviendo como pauta para posteriores trabajos que busquen complementar o expandir los resultados aquí obtenidos. Además de ofrecer un método alternativo para la simulación de estos sistemas al haber utilizado Mathematica<sup>®</sup> como medio para la construcción de los algoritmos.



# Apéndice A

## Teoremas, identidades y conceptos fundamentales

### A.1. Notación de constantes y operadores utilizados

- $k_B \rightarrow$  Constante de Boltzmann
- $\epsilon \rightarrow$  Pozo de potencial
- $\mu \rightarrow$  Momento dipolar
- $\beta = \frac{1}{k_B T} \rightarrow$  Beta termodinámica
- $\eta \rightarrow$  Viscosidad del fluido
- $\gamma_t = 6\pi\eta R \rightarrow$  Coeficiente de fricción traslacional
- $\gamma_r = 8\pi\eta R^3 \rightarrow$  Coeficiente de fricción rotacional
- $D_t = \frac{k_B T}{\gamma_t} \rightarrow$  Coeficiente de Difusión traslacional
- $D_r = \frac{k_B T}{\gamma_r} \rightarrow$  Coeficiente de Difusión rotacional
- $\hat{\mathbf{R}} \equiv \hat{\mathbf{u}} \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}} \rightarrow$  Operador Rotacional

### A.2. Teoremas e identidades del cálculo vectorial

#### A.2.1. Teorema de Green

$$\int_W f(\mathbf{r}) \nabla \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \oint_{\partial W} f(\mathbf{r}) \mathbf{G}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} - \int_W \mathbf{G}(\mathbf{r}) \cdot \nabla f(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

Del Teorema de Green se derivan:

- **Identidad de Green (1)**

$$\int_W d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \nabla \cdot \mathbf{G}(\mathbf{r}) = - \int_W d\mathbf{r} \mathbf{G}(\mathbf{r}) \cdot \nabla f(\mathbf{r})$$

- Identidad de Green (2)

$$\int_W d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \nabla^2 g(\mathbf{r}) = \int_W d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) \nabla^2 f(\mathbf{r})$$

Y de manera análoga para la versión rotacional:

- Identidad de Green (1')

$$\int_W d\hat{\mathbf{u}} f(\hat{\mathbf{u}}) \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{G}(\hat{\mathbf{u}}) = - \int_W d\hat{\mathbf{u}} \mathbf{G}(\hat{\mathbf{u}}) \cdot \hat{\mathbf{R}} f(\hat{\mathbf{u}})$$

- Identidad de Green (2')

$$\int_W d\hat{\mathbf{u}} f(\hat{\mathbf{u}}) \hat{\mathbf{R}}^2 g(\hat{\mathbf{u}}) = \int_W d\hat{\mathbf{u}} g(\hat{\mathbf{u}}) \hat{\mathbf{R}}^2 f(\hat{\mathbf{u}})$$

### A.2.2. Teorema de Gauss o Teorema de la Divergencia

$$\oint_{\partial W} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} = \int_W (\nabla \cdot \mathbf{F}) d\mathbf{r}$$

### A.2.3. Teorema de Stokes

$$\oint_{\partial S} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = \int_S (\nabla \times \mathbf{F}) \cdot d\mathbf{A}$$

## A.3. Otras propiedades y desarrollos utilizados

- $\nabla(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) = (\nabla \mathbf{a}) \cdot \mathbf{b} + \mathbf{a} \cdot (\nabla \mathbf{b})$
- $\hat{\mathbf{R}}^2(\hat{\mathbf{u}}) = -\hat{\mathbf{u}}$  (caso bidimensional)
- $\hat{\mathbf{R}}^2(\hat{\mathbf{u}}) = -2\hat{\mathbf{u}}$  (caso tridimensional)
- $\nabla^2(\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) = \hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla^2 \mathbf{r}$
- $\hat{\mathbf{R}}^2(\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{R}}^2 \hat{\mathbf{u}}$
- $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$
- $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c} = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) \mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) \mathbf{c}$
- $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}$
- $\mathbf{a} \times \mathbf{c} = \|\mathbf{a}\| \|\mathbf{c}\| \sin \alpha$ ; con  $\alpha$  como el ángulo entre los vectores  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}$
- $\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} = \|\mathbf{a}\| \|\mathbf{c}\| \cos \alpha$ ; con  $\alpha$  como el ángulo entre los vectores  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{c}$

## Apéndice B

# Cálculo del MSD y el MSRD

### B.0.1. Desplazamiento cuadrático medio para una partícula browniana

Para encontrar  $\langle x^2(n) \rangle$ , se escribe  $x_i(n)$  en términos de  $x_i(n-1)$ , como en la Eq. (2.5), y se toma el cuadrado:

$$x_i^2(n) = x_i^2(n-1) \pm 2\delta x_i(n-1) + \delta^2 \quad (\text{B.1})$$

Luego se calcula la media,

$$\langle x^2(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2(n) \quad (\text{B.2})$$

que es

$$\langle x^2(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i^2(n-1) \pm 2\delta x_i(n-1) + \delta^2]$$

El segundo término entre paréntesis promedia a cero; su signo es positivo para aproximadamente la mitad de las partículas y negativo para la otra mitad.

$$\implies \langle x^2(n) \rangle = \langle x^2(n-1) \rangle + \delta^2 \quad (\text{B.3})$$

Dado que  $x_i(0) = 0$  para todas las partículas  $i$ ,  $\langle x^2(0) \rangle = 0$ . Por lo tanto,  $\langle x^2(1) \rangle = \delta^2$ ,  $\langle x^2(2) \rangle = 2\delta^2$ ,  $\dots$ ,  $\langle x^2(n) \rangle = n\delta^2$ . Se concluye que el desplazamiento cuadrático medio aumenta con el número de pasos  $n$ .

De acuerdo con la regla 1 para la caminata aleatoria unidimensional (véase el cap 2.2), las partículas ejecutan  $n$  pasos en un tiempo  $t = n\tau$ ;  $n$  es proporcional a  $t$ . De ello se deduce que el desplazamiento cuadrático medio es proporcional a  $t$ . Esto corresponde a la segunda proposición para la caminata aleatoria; la propagación aumenta a medida que lo hace la raíz cuadrada del tiempo (como se muestra en la Fig. 2.2). Dicho de otra forma, el desplazamiento no es proporcional al tiempo, sino más bien a la raíz cuadrada del tiempo.

O de manera más explícita, hay que tener en cuenta que  $n = t/\tau$ , de modo que

$$\langle x^2(t) \rangle = \left(\frac{t}{\tau}\right) \delta^2 = \left(\frac{\delta^2}{\tau}\right) t \quad (\text{B.4})$$

Por conveniencia, se define el coeficiente de difusión,  $D_t = \delta^2/2\tau$ , en unidades  $cm^2/s$ . El coeficiente de difusión  $D_t$  caracteriza la migración de partículas en un medio, con una temperatura y en un tiempo determinados. Esto da,

$$\langle x^2 \rangle = 2D_t t \quad (\text{B.5})$$

Las reglas 1 y 3 se aplican en cada dimensión. Además, se afirma que los movimientos en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  son estadísticamente independientes, Si  $\langle x^2 \rangle = 2D_t t$ , entonces  $\langle y^2 \rangle = 2D_t t$  y  $\langle z^2 \rangle = 2D_t t$ . En dos dimensiones, el cuadrado de la distancia desde el origen hasta el punto  $(x, y)$  es  $r^2 = x^2 + y^2$ ; por lo tanto:

$$\langle r^2 \rangle = 4D_t t \quad (\text{B.6})$$

En tres dimensiones,  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ , por lo que

$$\langle r^2 \rangle = 6D_t t \quad (\text{B.7})$$

### B.0.2. Desplazamiento rotacional cuadrático medio para una partícula con orientación

Se define al MSR D (también conocido como desplazamiento angular cuadrático medio) como:

$$W_{\hat{\mathbf{u}}} = \langle (\hat{\mathbf{u}}(t) - \hat{\mathbf{u}}_0)^2 \rangle \quad (\text{B.8})$$

que se desarrolla como,

$$\begin{aligned} \langle (\hat{\mathbf{u}}(t) - \hat{\mathbf{u}}_0)^2 \rangle &= \langle \hat{\mathbf{u}}_0 \cdot \hat{\mathbf{u}}_0 \rangle + \langle \hat{\mathbf{u}}(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}(t) \rangle - 2 \langle \hat{\mathbf{u}}(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}_0 \rangle \\ \implies \langle (\hat{\mathbf{u}}(t) - \hat{\mathbf{u}}_0)^2 \rangle &= 2 - 2 \langle \hat{\mathbf{u}}(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}_0 \rangle = 2[1 - \langle \cos \theta \rangle] \quad ; \quad t \gg \tau_{AR} \end{aligned}$$

Tal que  $\theta$  es el ángulo entre los vectores de orientación  $\hat{\mathbf{u}}(t)$  y  $\hat{\mathbf{u}}_0$ . Luego considerando un tiempo muy grande  $\langle \cos \theta \rangle = 0$  debido a que las orientaciones se han ido aleatorizando gradualmente hasta promediar cero, por lo cuál:

$$W_{\hat{\mathbf{u}}} = 2 \quad ; \quad t \longrightarrow \infty \quad (\text{B.9})$$

### B.0.3. Cálculo del desplazamiento cuadrático medio para una partícula activa tridimensional dentro de la escala difusiva

Sea  $W_t(t)$  el desplazamiento cuadrático medio (MSD), tal que;  $W_t(t) = \langle r^2(t) \rangle$ . Para obtener  $W_t(t)$  primero se define su derivada temporal:

$$\frac{d}{dt} W_t(t) = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} r^2 P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \right] = \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} r^2 \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \quad (\text{B.10})$$

Luego sustituyendo la Ec. (3.15) en la Ec. (B.10) se obtiene:

$$\frac{d}{dt} W_t(t) = \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} r^2 \left\{ -\nabla \cdot [v_0 \hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] + D_t \nabla^2 P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) + D_r \hat{\mathbf{R}}^2 P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \right\} \quad (\text{B.11})$$

Además utilizando las identidades de green (1) y (2) (véase el apéndice A) para coordenadas espaciales y la identidad de green (2'), respectivamente sobre los tres términos del lado derecho de la Ec. (B.11); con  $f(\mathbf{r}) = r^2$ ,  $\mathbf{G} = v_0 \hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$ ,  $g(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$ ,  $f(\hat{\mathbf{u}}) = r^2$  y  $g(\hat{\mathbf{u}}) = P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)$ , se tiene,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} W_t(t) &= \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} [v_0 \hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \cdot \nabla r^2 + D_t \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \nabla^2 r^2 + \dots \\ &\dots D_r \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \hat{\mathbf{R}}^2 r^2 \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Nótese que el último término es igual a cero, pues el operador  $\hat{\mathbf{R}}$  no actúa sobre traslaciones. Además  $\nabla r^2 = 2\mathbf{r}$  y  $\nabla^2 r^2 = 6$ . Y como  $\int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) = 1$ ; entonces, sustituyendo todos los términos en la Ec. (B.12), se llega a:

$$\frac{dW_t(t)}{dt} = 2v_0 \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) + 6D_t$$

De acuerdo a la definición del desplazamiento cuadrático medio,

$$\implies \frac{dW_t(t)}{dt} = 6D_t + 2v_0 \langle \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r} \rangle \quad (\text{B.13})$$

Ahora en la Ec. (3.15), introduciendo en ambos lados de la igualdad el término  $\int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r})$ , se llega a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \right] &= -v_0 \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) \nabla \cdot [\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] + \dots \\ &\dots D_t \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) \nabla^2 P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) + D_r \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{R}}^2 P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \end{aligned}$$

y nuevamente aplicando las identidades de Green (1), (2) y (2'), respectivamente sobre los tres términos de la ecuación, se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \right] &= v_0 \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} [\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] \cdot \nabla (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) + \dots \\ &\dots D_t \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \nabla^2 (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) + D_r \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \hat{\mathbf{R}}^2 (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Además se tiene que (véase las propiedades del apéndice A):

$$\nabla (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) = \hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla \mathbf{r} = \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{1} = \hat{\mathbf{u}} \quad (\text{B.15})$$

y

$$\nabla^2 (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) = \hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla^2 \mathbf{r} = \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{0} = 0 \quad (\text{B.16})$$

Y teniendo en cuenta que  $\hat{\mathbf{R}}^2 \hat{\mathbf{u}} = -2\hat{\mathbf{u}}$ ,

$$\hat{\mathbf{R}}^2 (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{R}}^2 \hat{\mathbf{u}} = \mathbf{r} \cdot (-2\hat{\mathbf{u}}) = -2(\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{u}}) \quad (\text{B.17})$$

Así que sustituyendo las Ec. (B.15), (B.16) y (B.17) en la Ec. (B.14) se llega a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} (\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r}) P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \right] &= v_0 \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) (\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{u}}) + \dots \\ &\dots D_t \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \mathbf{0} + D_r \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) [-2(\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{u}})] \end{aligned}$$

Simplificando la expresión se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r} \rangle(t) = v_0 - 2D_r \langle \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r} \rangle(t)$$

Y asumiendo que en  $t = 0$  la partícula está en el origen, es sencillo hallar la solución a la ecuación diferencial:

$$\langle \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r} \rangle(t) = \frac{v_0}{2D_r} (1 - e^{-2tD_r}) \quad (\text{B.18})$$

Ahora sustituyendo la Ec. (B.18) en la Ec. (B.13):

$$\implies \frac{dW_t(t)}{dt} = 6D_t + \frac{v_0^2}{D_r} [1 - e^{-2tD_r}]$$

E integrando desde 0 hasta  $t$ ,

$$W_t(t) = \left(6D_t + \frac{v_0^2}{D_r}\right) t + \frac{v_0^2}{2D_r^2} (e^{-2tD_r} - 1) \quad (\text{B.19})$$

#### B.0.4. Cálculo del desplazamiento rotacional cuadrático medio para una partícula activa bidimensional dentro de la escala difusiva

Análogamente al cálculo del MSD, se parte de la Ec. (3.15), tal que,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} W_{\hat{\mathbf{u}}}(t) = \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} \{ & 2[1 - \hat{\mathbf{u}}(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}_0] \} \left\{ -\nabla \cdot [v_0 \hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t)] + \dots \right. \\ & \left. \dots D_t \nabla^2 P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) + D_r \hat{\mathbf{R}}^2 P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

Y volviendo a aplicar las identidades de Green (1), (2) y (2'). Además de sustituir  $\hat{\mathbf{R}}^2 \hat{\mathbf{u}} = -\hat{\mathbf{u}}$ ,

$$\begin{aligned} \frac{dW_{\hat{\mathbf{u}}}(t)}{dt} = -2D_r \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \hat{\mathbf{R}}^2 [\hat{\mathbf{u}}(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}_0] = 2D_r \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} [\hat{\mathbf{u}}(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}_0] P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \\ \implies \frac{dW_{\hat{\mathbf{u}}}(t)}{dt} = 2D_r \langle \hat{\mathbf{u}} \rangle \cdot \hat{\mathbf{u}}_0 \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

Y de igual forma que en la Ec. (B.20); ahora se sustituye  $\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_0$  en la Ec. (3.15), se ocupan las mismas identidades de Green y con la igualdad  $\hat{\mathbf{R}}^2 \hat{\mathbf{u}} = -\hat{\mathbf{u}}$ , se tiene que:

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{u}} \rangle \cdot \hat{\mathbf{u}}_0}{dt} = D_r \int d\mathbf{r} \oint d\hat{\mathbf{u}} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \hat{\mathbf{R}}^2 (\hat{\mathbf{u}}) \cdot \hat{\mathbf{u}}_0 = -D_r \langle \hat{\mathbf{u}} \rangle \cdot \hat{\mathbf{u}}_0$$

Ahora resolviendo esta ecuación diferencial lineal de primer orden, se obtiene:

$$\langle \hat{\mathbf{u}} \rangle \cdot \hat{\mathbf{u}}_0 = e^{-D_r t} \quad (\text{B.22})$$

Sustituyendo la Ec. (B.22) en la Ec. (B.21) e integrando desde 0 hasta  $t$ :

$$W_{\hat{\mathbf{u}}} = 2(1 - e^{-D_r t}) \quad (\text{B.23})$$

que corresponde al MSRD bidimensional para una partícula activa en sus componentes traslacionales.

## Apéndice C

# Método de diferencias finitas

Se parte de discretizar la variable de la ecuación diferencial ordinaria. Por ejemplo:  $x(t) \rightarrow x_i$ , además de discretizar los intervalos de tiempo, de tal manera que  $dt \rightarrow \Delta t$ . Entonces para la derivada temporal de la variable  $x$  se tiene,

$$\frac{dx(t)}{dt} \rightarrow \frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} \quad ; \quad \omega_x \rightarrow \omega_{x,i} \quad (\text{C.1})$$

Del mismo modo se puede aplicar para las variables  $y$  y  $z$ . También para las coordenadas orientacionales:

$$\frac{d\theta(t)}{dt} \rightarrow \frac{\theta_i - \theta_{i-1}}{\Delta t}, \quad \omega_\theta \rightarrow \omega_{\theta,i} \quad ; \quad \frac{d\phi(t)}{dt} \rightarrow \frac{\phi_i - \phi_{i-1}}{\Delta t}, \quad \omega_\phi \rightarrow \omega_{\phi,i} \quad (\text{C.2})$$

Si se quiere aplicar el algoritmo a la segunda derivada, entonces para la coordenada cartesiana  $x$  aplicando el algoritmo de diferencias finitas sobre (C.1), se tiene que:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x(t)}{dt^2} &= \frac{d}{dt} \left[ \frac{dx(t)}{dt} \right] \rightarrow \frac{1}{\Delta t} \left( \frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} - \frac{x_{i-1} - x_{i-2}}{\Delta t} \right) \\ &\Rightarrow \ddot{x}(t) = \frac{x_i - 2x_{i-1} + x_{i-2}}{\Delta t^2} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Del mismo modo para el ángulo acimutal:

$$\ddot{\theta}(t) = \frac{\theta_i - 2\theta_{i-1} + \theta_{i-2}}{\Delta t^2} \quad (\text{C.4})$$

Los demás casos son análogos, tanto para las coordenadas espaciales  $x, y$ ; como para la coordenada polar  $\phi$ .



## Apéndice D

# Cálculos aplicados a la interacción entre partículas brownianas

### D.1. Potencial de interacción entre partículas

Para poder tratar sistemas con más de una partícula, es necesario considerar el potencial de interacción que rige el sistema coloidal. De acuerdo a [15], para coloides de esferas dipolares blandas con actividad, es conveniente utilizar dos potenciales para poder describir su dinámica: El potencial de Weeks-Chandler-Andersen  $U_{jk}^{WCA}$  que describe la interacción repulsiva entre pares de partículas  $p_j$  y  $p_k$  con un núcleo blando. Y el potencial de dipolo puntual  $U_{jk}^D$ . Tal que:

$$U_{jk}^{WCA} = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{jk}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{jk}} \right)^6 \right] + \epsilon, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (\text{D.1})$$

$$U_{jk}^D = \frac{\mu^2}{r_{jk}^3} \left[ \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{u}}_k - \frac{3(\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\hat{\mathbf{u}}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right] \quad (\text{D.2})$$

Donde  $\mu$  es el momento dipolar de la partícula. Además,  $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$  es la posición de la partícula  $k$  relativa a la partícula  $j$ , y con su respectiva distancia  $r_{jk}$ .

Y también,  $\hat{\mathbf{u}}_j$  y  $\hat{\mathbf{u}}_k$  corresponden a las orientaciones de los momentos para las partículas  $p_j$  y  $p_k$  respectivamente. De acuerdo a:

$$\hat{\mathbf{u}}_j = \sin \theta_j \cos \phi_j \hat{\mathbf{i}} + \sin \theta_j \sin \phi_j \hat{\mathbf{j}} + \cos \theta_j \hat{\mathbf{k}}$$

$$\hat{\mathbf{u}}_k = \sin \theta_k \cos \phi_k \hat{\mathbf{i}} + \sin \theta_k \sin \phi_k \hat{\mathbf{j}} + \cos \theta_k \hat{\mathbf{k}}$$

Por simplicidad, en la presente tesis las orientaciones para el momento dipolar de cada partícula coinciden con las orientaciones que describen el término activo para la fuerza que impulsa a la partícula en cuestión. Aunque en general esto podría variar y hacer más complejos los cálculos.

#### D.1.1. Cálculo de la fuerza de interacción entre partículas

De acuerdo a la definición de la fuerza de interacción entre la partícula  $k$  y la partícula  $j$ , se tiene que:

$$\mathbf{F}_{jk}^{int} = -\nabla_r U_{jk}$$

Para el potencial de Weeks-Chandler-Andersen, con  $r \leq r_c$ :

$$\mathbf{F}_{jk}^{WCA} = -\nabla_r \left\{ 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{jk}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{jk}} \right)^6 \right] + \epsilon \right\}$$

Por lo tanto, para la  $j$ -ésima partícula en la  $i$ -ésima iteración,

$$\Rightarrow \mathbf{F}_{ijk}^{WCA} = \begin{cases} 24\epsilon \left( \frac{1}{r_{ijk}^2} \right) \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ijk}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ijk}} \right)^6 \right] \mathbf{r}_{ijk}, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

Y para el potencial de dipolo puntual:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{jk}^D &= -\nabla_r \left\{ \frac{\mu^2}{r_{jk}^3} \left[ \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{u}}_k - \frac{3(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{r}_{jk})(\hat{\mathbf{u}}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right] \right\} \\ \Rightarrow \mathbf{F}_{ijk}^D &= \frac{3\mu^2}{r_{ijk}^7} \left\{ [r_{ijk}^3 (\hat{\mathbf{u}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{ik}) - 5 (\hat{\mathbf{u}}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ijk}) (\hat{\mathbf{u}}_{ik} \cdot \mathbf{r}_{ijk})] \mathbf{r}_{ijk} + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots r_{ijk}^2 [(\hat{\mathbf{u}}_{ik} \cdot \mathbf{r}_{ijk}) \hat{\mathbf{u}}_{ij} + (\hat{\mathbf{u}}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ijk}) \hat{\mathbf{u}}_{ik}] \right\} \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

### D.1.2. Cálculo de la torca de interacción entre partículas

La torca de interacción entre la  $j$ -ésima partícula y la  $k$ -ésima partícula se define como:

$$\boldsymbol{\tau}_{jk}^{int} \equiv -\hat{\mathbf{R}} U_{jk} \quad (\text{D.5})$$

con el operador de rotación  $\hat{\mathbf{R}} \equiv \hat{\mathbf{u}} \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}}$  que puede reescribirse como:

$$\hat{\mathbf{R}} \equiv \hat{\mathbf{u}} \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}} = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{i}} & \hat{\mathbf{j}} & \hat{\mathbf{k}} \\ u_x & u_y & u_z \\ \partial u_x & \partial u_y & \partial u_z \end{vmatrix}$$

(Teniendo en cuenta que  $\partial u = \frac{\partial}{\partial u}$  para simplificar la notación).

$$\Rightarrow \hat{\mathbf{R}} = \begin{bmatrix} u_y \partial u_z - u_z \partial u_y \\ u_z \partial u_x - u_x \partial u_z \\ u_x \partial u_y - u_y \partial u_x \end{bmatrix} \quad (\text{D.6})$$

De acuerdo a la Ec. (D.5), aplicando la Ec. (D.6) en (D.1), se tiene que:

$$\boldsymbol{\tau}_I^{WCA} = \mathbf{0} \quad (\text{D.7})$$

Luego para aplicar la Ec. (D.6) en (D.2), se tiene primero que calcular las parciales del potencial respecto a las componentes de  $\hat{\mathbf{u}}$ :

$$\frac{\partial}{\partial u_x} U_{jk}^D = \frac{\mu^2}{r_{jk}^2} \left[ u_{xj} + u_{xk} - \frac{3r_{xjk}}{r_{jk}^2} (\hat{\mathbf{u}}_j + \hat{\mathbf{u}}_k) \cdot \mathbf{r}_{jk} \right] \quad (\text{D.8})$$

$$\frac{\partial}{\partial u_y} U_{jk}^D = \frac{\mu^2}{r_{jk}^2} \left[ u_{yj} + u_{yk} - \frac{3r_{yjk}}{r_{jk}^2} (\hat{\mathbf{u}}_j + \hat{\mathbf{u}}_k) \cdot \mathbf{r}_{jk} \right] \quad (\text{D.9})$$

$$\frac{\partial}{\partial u_z} U_{jk}^D = \frac{\mu^2}{r_{jk}^2} \left[ u_{zj} + u_{zk} - \frac{3r_{zjk}}{r_{jk}^2} (\hat{\mathbf{u}}_j + \hat{\mathbf{u}}_k) \cdot \mathbf{r}_{jk} \right] \quad (\text{D.10})$$

**Cálculos aplicados a la interacción entre partículas brownianas**  
D.1 Potencial de interacción entre partículas

---

Por lo que sustituyendo las ecuaciones (D.6), (D.8), (D.9) y (D.10) en (D.5) y desarrollando un poco para la  $i$ -ésima iteración, la torca de interacción sobre el  $j$ -ésimo dipolo a causa del  $k$ -ésimo dipolo, dada por el potencial  $U_{ijk}^D$  es:

$$\tau_{xijk}^D = \frac{\mu^2}{r_{jk}^2} \left\{ u_{zj} \left[ u_{yk} - \frac{3r_{yjk}}{r_{jk}^2} (\hat{\mathbf{u}}_j + \hat{\mathbf{u}}_k) \cdot \mathbf{r}_{jk} \right] - u_{yj} \left[ u_{zk} - \frac{3r_{zjk}}{r_{jk}^2} (\hat{\mathbf{u}}_j + \hat{\mathbf{u}}_k) \cdot \mathbf{r}_{jk} \right] \right\} \quad (\text{D.11})$$

$$\tau_{yijk}^D = \frac{\mu^2}{r_{jk}^2} \left\{ u_{xj} \left[ u_{zk} - \frac{3r_{zjk}}{r_{jk}^2} (\hat{\mathbf{u}}_j + \hat{\mathbf{u}}_k) \cdot \mathbf{r}_{jk} \right] - u_{zj} \left[ u_{xk} - \frac{3r_{xjk}}{r_{jk}^2} (\hat{\mathbf{u}}_j + \hat{\mathbf{u}}_k) \cdot \mathbf{r}_{jk} \right] \right\} \quad (\text{D.12})$$

$$\tau_{zijk}^D = \frac{\mu^2}{r_{jk}^2} \left\{ u_{yj} \left[ u_{xk} - \frac{3r_{xjk}}{r_{jk}^2} (\hat{\mathbf{u}}_j + \hat{\mathbf{u}}_k) \cdot \mathbf{r}_{jk} \right] - u_{xj} \left[ u_{yk} - \frac{3r_{yjk}}{r_{jk}^2} (\hat{\mathbf{u}}_j + \hat{\mathbf{u}}_k) \cdot \mathbf{r}_{jk} \right] \right\} \quad (\text{D.13})$$



## Apéndice E

# Dipolos bajo la influencia de un campo magnético externo

### E.1. Fuerza ejercida sobre un dipolo por un campo magnético

La energía potencial de un dipolo dentro de un campo magnético externo está dado por la siguiente expresión;

$$U^E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}} \quad (\text{E.1})$$

Para obtener la fuerza ejercida sobre el centro de masa del dipolo debido al efecto del campo magnético externo se saca el gradiente del potencial, por lo que se tiene que,

$$\mathbf{F}^E = -\nabla U^E = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}}) \quad (\text{E.2})$$

Después aplicando la primera propiedad del apéndice A, y como el momento dipolar no depende de la posición, se tiene que:

$$\mathbf{F}^E = (\nabla \boldsymbol{\mu}) \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}} + \boldsymbol{\mu} \cdot (\nabla \mathbf{E}_{\text{ext}}) \implies \mathbf{F}^E = \boldsymbol{\mu} \cdot (\nabla \mathbf{E}_{\text{ext}}) = (\boldsymbol{\mu} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{\text{ext}}$$

Así que en general se tiene que la fuerza ejercida sobre el dipolo es:

$$\mathbf{F}^E = (\boldsymbol{\mu} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{\text{ext}} \quad (\text{E.3})$$

### E.2. Torca ejercida sobre un dipolo por un campo magnético

Aplicando menos el operador rotacional sobre el potencial de la Ec. E.1 se obtiene la torca sobre un dipolo a causa de un campo magnético externo:

$$\boldsymbol{\tau}^E = \hat{\mathbf{R}} (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}})$$

con

$$\mathbf{E}_{\text{ext}} = E_x \hat{\mathbf{i}} + E_y \hat{\mathbf{j}} + E_z \hat{\mathbf{k}}$$

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_x \hat{\mathbf{i}} + \mu_y \hat{\mathbf{j}} + \mu_z \hat{\mathbf{k}}$$

Ahora por simplicidad se considera que las partículas están alineadas con el eje horizontal, y el campo magnético con el eje vertical como se muestra a continuación:

**Dipolos bajo la influencia de un campo magnético externo**  
E.2 Torca ejercida sobre un dipolo por un campo magnético

---

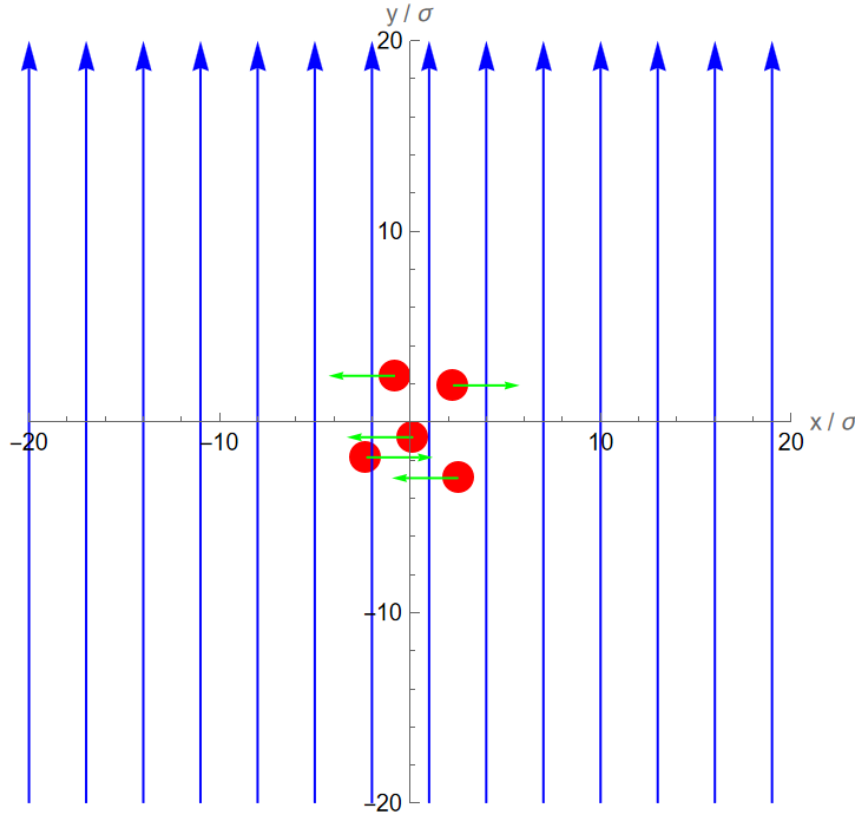


Figura E.1: Sistema dipolar activo con un número arbitrario de partículas (5 dipolos activos en este caso) las cuáles inician con coordenadas aleatorias dentro de una circunferencia de radio  $10r$ , con orientaciones paralelas al eje horizontal. Las flechas azules representan las líneas del campo magnético uniforme. El sistema se puede generar con una o más partículas, dependiendo de los parámetros de interés.

por lo que para la  $j$ -ésima partícula y considerando un campo magnético en dirección  $\hat{\mathbf{k}}$ , se puede reescribir la expresión de la torca (con  $E_0 = \|\mathbf{E}_{\text{ext}}\|$  y  $\mu_0 = \|\boldsymbol{\mu}\|$ ) como:

$$\boldsymbol{\tau}_j^E = \hat{\mathbf{R}}(\mu_x 0 + \mu_y 0 + \mu_z E_z) = \mu_0 E_0 \hat{\mathbf{R}} u_{jz}$$

con  $u_{jz} = \cos \theta_j$ , tal que  $\theta_j$  es el ángulo entre la dirección del momento dipolar y la dirección del campo magnético. Después usando la Ec. D.6 se llega a:

$$\boldsymbol{\tau}_j^E = \mu_0 E_0 \begin{bmatrix} u_{yj} \\ -u_{xj} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{E.4})$$

Por tanto, se definen las componentes orientacionales de la torca para el caso particular donde el campo magnético apunta en dirección  $\hat{\mathbf{k}}$  como,

$$\tau_{xj}^E = u_{yj} \mu_0 E_0 \quad ; \quad \tau_{yj}^E = -u_{xj} \mu_0 E_0 \quad ; \quad \tau_{zj}^E = 0$$

Este resultado se puede obtener de una manera alterna y contrastarlo al utilizar la definición de la torca dipolar como el producto vectorial del momento dipolar con el campo magnético:

**Dipolos bajo la influencia de un campo magnético externo**  
 E.2 Torca ejercida sobre un dipolo por un campo magnético

---

$$\boldsymbol{\tau}^E = \hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{E}_{\text{ext}}$$

definiendo la torca y el campo magnético de la forma:

$$\mathbf{E}_{\text{ext}} = E_0 \hat{\mathbf{u}}_E \quad ; \quad \hat{\mathbf{u}}_E = u_{Ex} \hat{\mathbf{i}} + u_{Ey} \hat{\mathbf{j}} + u_{Ez} \hat{\mathbf{k}}$$

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_0 \hat{\mathbf{u}}_\mu \quad ; \quad \hat{\mathbf{u}}_\mu = u_{\mu x} \hat{\mathbf{i}} + u_{\mu y} \hat{\mathbf{j}} + u_{\mu z} \hat{\mathbf{k}}$$

Entonces,

$$\boldsymbol{\tau}^E = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{i}} & \hat{\mathbf{j}} & \hat{\mathbf{k}} \\ \mu_x & \mu_y & \mu_z \\ E_x & E_y & E_z \end{vmatrix} = \mu_0 E_0 \begin{bmatrix} u_{\mu y} u_{Ez} - u_{\mu z} u_{Ey} \\ u_{\mu z} u_{Ex} - u_{\mu x} u_{Ez} \\ u_{\mu x} u_{Ey} - u_{\mu y} u_{Ex} \end{bmatrix}$$

Con las componentes del campo magnético iguales a cero en  $\hat{\mathbf{i}}$  y en  $\hat{\mathbf{j}}$ , además con  $u_{Ez} = 1$  pues el campo solo apunta en esa dirección. De esta forma indicando que las componentes orientacionales de la torca para la  $j$ -ésima partícula son:

$$\tau_{xj} = u_{\mu yj} \mu_0 E_0 \quad ; \quad \tau_{yj} = -u_{\mu xj} \mu_0 E_0 \quad ; \quad \tau_{zj} = 0$$

cuyas componentes orientacionales  $u$  están en función de los ángulos de orientación del momento dipolar para la  $j$ -ésima partícula; es decir:

$$u_{\mu xj} = \sin \theta_j \cos \phi_j \quad ; \quad u_{\mu yj} = \sin \theta_j \sin \phi_j$$



## Apéndice F

# Acerca de los códigos computacionales

### F.1. Parámetros utilizados en las simulaciones

Para el agua en condiciones estándar, y teniendo como referentes a [14, 16] se tienen considerados los siguientes parámetros:

- $k_B \approx (1.381 \times 10^{-23}) J \cdot K^{-1}$
- $T = 298.15 K$
- $R \approx (8.1 \pm 0.65) \times 10^{-7} m$
- $m = 2.3374 \times 10^{-15} kg$
- $\eta \approx 8.91 \times 10^{-4} Pa \cdot s$
- $\gamma_t = 6\pi\eta R$
- $\gamma_r = 8\pi\eta R^3$
- $D_t = \frac{k_B T}{\gamma_t}$
- $D_r = \frac{k_B T}{\gamma_r}$
- $v_0 = (3.1 \times 10^{-6}) m \cdot s^{-1}$  (a partir de la Fig. 5.11 se utilizó  $3.1 \times 10^{-5} m \cdot s^{-1}$  )
- $\tau_R = 2.89 s$
- $D_t^0 = (0.31 \times 10^{-12}) m^2 \cdot s^{-1}$
- $\tau_{MR} = 1.718 \times 10^{-7} s$
- $\mu = 10^{-19} A \cdot m^2$
- $\epsilon = 1.19007 \times 10^{-19} J$

## F.2. Código para la simulación de una partícula browniana unidimensional dentro de la escala difusiva

```

ClearAll["Global' *"]
|borra todo
n = 1000; kB = 1.381 * (10^(-23));
rmagndim = 10^(-6); r = 0.81 * rmagndim;
η = 0.891 * (10^(-3)); T = 298.15;
γt := 6 * Pi * η * r; Dtt := (kB * T) / γt;
|número pi
t = 30; Δt = t / n; Wi := RandomVariate[NormalDistribution[0, 1]];
|variable aleatoria |distribución normal
generateBrownianMotion[] := Module[{Datax, x}, x[0] = 0;
|módulo
  Datax = {0}; Do[x[i] = x[i - 1] + Sqrt[2 * Dtt * Δt] * Wi;
|repite |raíz cuadrada
  AppendTo[Datax, x[i] / rmagndim], {i, 1, n}];
|añade al final
  Transpose[{Table[i + Δt, {i, 0, n}], Datax}]]
|transposición |tabla
dataSets = Table[generateBrownianMotion[], {10}];
|tabla
plot = ListLinePlot[dataSets,
|gráfico de línea de una lista
  PlotStyle → ColorData[97, "ColorList"], Frame → True,
|estilo de repr... |datos de colores |marco |verdadero
  FrameStyle → Directive[Black, 17, Thickness[0.00181]], FrameLabel → {"t / seg", "x / μm"},
|estilo de marco |directiva |negro |grosor |etiqueta de marco
  PlotLabel → Style["Desplazamiento Browniano en una dimensión espacial contra el tiempo",
|etiqueta de r... |estilo
    FontFamily → "Times New Roman", FontSize → 19, FontWeight → Bold], GridLines → None,
|familia de tipo de letra |tamaño de tipo de |peso de tipo de... |negrita |parrilla de lín... |ninguno
  ImageSize → 600, PlotRange → {{0, 30}, Automatic},
|tamaño de imagen |rango de representación |automático
  Prolog → {Opacity[0.083, RGBColor[23 / 255, 255 / 255, 239 / 255]},
|prólogo |opacidad |color RGB
    Rectangle[Scaled[{0, 0}], Scaled[{1, 1}]]}, PlotLegends → None];
|rectángulo |reescalado |reescalado |leyendas de rep... |ninguno
Show[plot]

```

### F.3. Código para el cálculo del MSD para una partícula con actividad dentro de la escala difusiva y la escala balística

```

ClearAll["Global' *"]
|borra todo
n = 1000; (*Número de pasos balísticos*)
prm = 15000; (*Promediado sobre prm pasos*)
x[0] = 0; (*Componente "x" de la posición inicial de la partícula*)
y[0] = 0; (*Componente "y" de la posición inicial de la partícula*)
z[0] = 0; (*Componente "z" de la posición inicial de la partícula*)
phi[0] = 0; (*Componente "phi" de la orientación inicial de la partícula*)
theta[0] = 0; (*Componente "theta" de la orientación inicial de la partícula*)
xb[0] = 0; (*Componente "xb" de la posición inicial de la partícula*)
yb[0] = 0; (*Componente "yb" de la posición inicial de la partícula*)
zb[0] = 0; (*Componente "zb" de la posición inicial de la partícula*)
phib[0] = 0; (*Componente "phib" de la orientación inicial de la partícula*)
thetab[0] = 0; (*Componente "thetab" de la orientación inicial de la partícula*)
xb[-1] = 0; (*Componente "xb" de la posición inicial-1 de la partícula*)
yb[-1] = 0; (*Componente "yb" de la posición inicial-1 de la partícula*)
zb[-1] = 0; (*Componente "zb" de la posición inicial-1 de la partícula*)
phib[-1] = 0; (*Componente "phib" de la orientación inicial-1 de la partícula*)
thetab[-1] = 0; (*Componente "thetab" de la orientación inicial-1 de la partícula*)
kB = 1.381 * (10^(-23)); (*Constante de Boltzmann en J/K*)
rmagndim = 10^(-6); r = 0.81 * rmagndim; (*Radio de la partícula*)
eta = 0.891 * (10^(-3)); (*Viscosidad del solvente en Pa.s*)
T = 298.15; (*Temperatura el sistema en K*)
gamma_t := 6 * Pi * eta * r; (*Coeficiente de fricción traslacional del medio*)
|numero pi
gamma_r := 8 * Pi * eta * (r^3); (*Coeficiente de fricción rotacional del medio*)
|numero pi
Dtt := (kB * T) / gamma_t; (*Coeficiente de difusión traslacional*)
Drr := (kB * T) / gamma_r; (*Coeficiente de difusión rotacional*)
v0 = 3.1 * (10^(-6)); (*Velocidad debido a la actividad en m/s*)
t = 10; (*Tiempo total medido en s*)
Delta_t = 10^(-8); (*Diferencia de tiempo entre cada paso balístico*)
rho = 1050; (*Densidad en Kg/m^3*)
m = (4/3) * Pi * (r^3) * rho; (*Masa de las partícula*)

```

```

II = (2/5) * m * (r^2); (*Momento de inercia de las partículas*)

(*Términos estocásticos*)
Wxi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], n + prm];
    |variable aleatoria |distribución normal
Wyi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], n + prm];
    |variable aleatoria |distribución normal
Wzi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], n + prm];
    |variable aleatoria |distribución normal
Wphi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], n + prm];
    |variable aleatoria |distribución normal
Wtheta = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], n + prm];
    |variable aleatoria |distribución normal

tList = Table[npb * dt, {npb, 0, n}; (*Lista para cada elemento de tiempo*)
    |tabla
xList = {0}; xbList = {0}; yList = {0}; ybList = {0}; zList = {0}; zbList = {0};

For[f = 1, f ≤ n + prm, f++,
|para cada
    phi[f] = phi[f - 1] + Sqrt[2 * Drr * dt] * Wphi[[f]];
        |raíz cuadrada
    theta[f] = theta[f - 1] + Sqrt[2 * Drr * dt] * Wtheta[[f]];
        |raíz cuadrada
    x[f] = (x[f - 1] + v0 * Sin[theta[f - 1]] * Cos[phi[f - 1]] * dt + Sqrt[2 * Dtt * dt] * Wxi[[f]]);
        |seno |coseno |raíz cuadrada
    y[f] = (y[f - 1] + v0 * Sin[theta[f - 1]] * Sin[phi[f - 1]] * dt + Sqrt[2 * Dtt * dt] * Wyi[[f]]);
        |seno |seno |raíz cuadrada
    z[f] = (z[f - 1] + v0 * Cos[theta[f - 1]] * dt + Sqrt[2 * Dtt * dt] * Wzi[[f]]);
        |coseno |raíz cuadrada

    AppendTo[xList, x[f]];
    |añade al final
    AppendTo[yList, y[f]];
    |añade al final
    AppendTo[zList, z[f]];
    |añade al final

```

```

ϕb[f] = ((2 * II + γr * Δt) * ϕb[f - 1] + Δt * Sqrt[2 * kB * T * γr * Δt] * Wϕi[[f]] - II *
    [raíz cuadrada
    (ϕb[f - 2])] / (II + γr * Δt);
ϕb[f] = ((2 * II + γr * Δt) * ϕb[f - 1] + Δt * Sqrt[2 * kB * T * γr * Δt] * Wϕi[[f]] - II *
    [raíz cuadrada
    (ϕb[f - 2])] / (II + γr * Δt);
xb[f] = (Wxi[[f]] * Sqrt[2 * kB * T * γt] * Δt^(3 / 2) - m * xb[f - 2] + (2 * m + γt * Δt) *
    [raíz cuadrada
    xb[f - 1] + γt * v0 * Sin[ϕb[f - 1]] * Cos[ϕb[f - 1]] * (Δt^2)) / (m + γt * Δt);
yb[f] = (Wyi[[f]] * Sqrt[2 * kB * T * γt] * Δt^(3 / 2) - m * yb[f - 2] + (2 * m + γt * Δt) *
    [raíz cuadrada
    yb[f - 1] + γt * v0 * Sin[ϕb[f - 1]] * Sin[ϕb[f - 1]] * (Δt^2)) / (m + γt * Δt);
zb[f] = (Wzi[[f]] * Sqrt[2 * kB * T * γt] * Δt^(3 / 2) - m * zb[f - 2] + (2 * m + γt * Δt) *
    [raíz cuadrada
    zb[f - 1] + γt * v0 * Cos[ϕb[f - 1]] * (Δt^2)) / (m + γt * Δt);

AppendTo[xbList, xb[f]];
[añade al final
AppendTo[ybList, yb[f]];
[añade al final
AppendTo[zbList, zb[f]];
[añade al final
]

MSDList = Drop[Table[Mean[(Drop[xList, i] - Drop[xList, -i])^2 +
    [elimina [tabla [media [elimina [elimina
    (Drop[yList, i] - Drop[yList, -i])^2 +
    [elimina [elimina
    (Drop[zList, i] - Drop[zList, -i])^2], {i, 0, n + prm}], -prm];

bMSDList = Drop[Table[Mean[(Drop[xbList, i] - Drop[xbList, -i])^2 +
    [elimina [tabla [media [elimina [elimina
    (Drop[ybList, i] - Drop[ybList, -i])^2 +
    [elimina [elimina

```

```

(Drop[zbList, i] - Drop[zbList, -i])^2], {i, 0, n + prm}], -prm];
|elimina |elimina

plot = ListLogLogPlot[{{Transpose[{tList, MSDList / (10^(-12))}}],
|representación log |transposición
  Transpose[{tList, bMSDList / (10^(-12))}}],
|transposición
  Joined → True, PlotStyle → {Directive[Thickness[0.00045], Darker[Green]],
|unido |verd... |estilo de repre... |directiva |grosor |más o... |verde
  Directive[Thickness[0.0007], Lighter[Blue]]},
|directiva |grosor |más claro |azul
  Frame → True, FrameStyle → Directive[Black, 17, Thickness[0.00181]],
|marco |verd... |estilo de marco |directiva |negro |grosor
  FrameLabel → {"t / s", "W" Superscript[" / μm", 2]},
|etiqueta de marco |superíndice
  PlotLabel → Style["Desplazamiento cuadrático medio contra el tiempo",
|etiqueta de r... |estilo
  FontFamily → "Times New Roman", FontSize → 19, FontWeight → Bold],
|familia de tipo de letra |tamaño de tipo de... |peso de tipo de... |negrita
  GridLines → None, ImageSize → 600,
|parrilla de lín... |ning... |tamaño de imagen
  PlotLegends → Placed[{"MSD Escala Difusiva", "MSD Escala Balística"},
|leyendas de rep... |colocado
  {0.2, 0.84}],
  PlotStyle → {Directive[Green, PointSize[Small]],
|estilo de repre... |directiva |verde |tamaño de... |tamaño pequeño
  Directive[Blue, PointSize[Medium]]}, PlotMarkers → {"o", 8}, {"o", 8}},
|directiva |azul |tamaño de... |tamaño medio |marcadores de representación
  Prolog → {Opacity[0.060, RGBColor[169 / 255, 239 / 255, 39 / 255]},
|prólogo |opacidad |color RGB
  Rectangle[Scaled[{0, 0}], Scaled[{1, 1}]]},
|rectángulo |reescalado |reescalado
  PlotRange → {{0.000000009, 0.000002}, Automatic}};
|rango de representación |automático

Show[plot]
|muestra

```

## F.4. Código para el cálculo de la correlación de la velocidad para una partícula con actividad dentro de la escala difusiva

```

ClearAll["Global' *"]
|borra todo
n = 200; (*Número de pasos*)
prm = 20000; (*Promediado sobre prm pasos*)
avx[0] = 0; (*Componente "avx" de la velocidad inicial de la partícula*)
avy[0] = 0; (*Componente "avy" de la velocidad inicial de la partícula*)
avz[0] = 0; (*Componente "avz" de la velocidad inicial de la partícula*)
bvx[0] = 0; (*Componente "bvx" de la velocidad inicial de la partícula*)
bvy[0] = 0; (*Componente "bvy" de la velocidad inicial de la partícula*)
bvz[0] = 0; (*Componente "bvz" de la velocidad inicial de la partícula*)
cvx[0] = 0; (*Componente "cvx" de la velocidad inicial de la partícula*)
cvy[0] = 0; (*Componente "cvy" de la velocidad inicial de la partícula*)
cvz[0] = 0; (*Componente "cvz" de la velocidad inicial de la partícula*)
dvx[0] = 0; (*Componente "cvx" de la velocidad inicial de la partícula*)
dvy[0] = 0; (*Componente "cvy" de la velocidad inicial de la partícula*)
dvz[0] = 0; (*Componente "cvz" de la velocidad inicial de la partícula*)
phi[0] = 0; (*Componente "phi" de la orientación inicial de la partícula*)
theta[0] = 0; (*Componente "theta" de la orientación inicial de la partícula*)
kB = 1.381 * (10^(-23)); (*Constante de Boltzmann en J/K*)
rmagndim = 10^(-6); (*Unidades dimensionales para el desplazamiento en m*)
tmagndim = 10^(-7); (*Unidades dimensionales para el tiempo en s*)
r = 0.81 * rmagndim; (*Radio de la partícula*)
eta = 0.891 * (10^(-3)); (*Viscosidad del solvente en Pa.s*)
T = 298.15; (*Temperatura el sistema en K*)
gamma_t := 6 * Pi * eta * r; (*Coeficiente de fricción traslacional del medio*)
|número pi
gamma_r := 8 * Pi * eta * (r^3); (*Coeficiente de fricción rotacional del medio*)
|número pi
Dtt := (kB * T) / gamma_t; (*Coeficiente de difusión traslacional*)
Drr := (kB * T) / gamma_r; (*Coeficiente de difusión rotacional*)
v0a = 0; (*Velocidad debido a la actividad en m/s*)
v0b = 3.1 * (10^(-6)); (*Velocidad debido a la actividad en m/s*)
v0c = 6.2 * (10^(-6)); (*Velocidad debido a la actividad en m/s*)
v0d = 3.1 * (10^(-5)); (*Velocidad debido a la actividad en m/s*)

```

```

t = 10; (*Tiempo total medido en s*)
Δt = t / n; (*Diferencia de tiempo entre cada paso balístico*)
ρ = 1050; (*Densidad en Kg/m^3*)
m = (4 / 3) * Pi * (r^3) * ρ; (*Masa de las partícula*)
    |número pi
II = (2 / 5) * m * (r^2); (*Momento de inercia de las partículas*)

Wxi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], n + prm];
    |variable aleatoria |distribución normal
Wyi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], n + prm];
    |variable aleatoria |distribución normal
Wzi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], n + prm];
    |variable aleatoria |distribución normal
Wφi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], n + prm];
    |variable aleatoria |distribución normal
Wθi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], n + prm];
    |variable aleatoria |distribución normal

tList = Table[npb * Δt, {npb, 0, n)]; (*Lista que contiene cada elemento de tiempo*)
    |tabla
avxList = {0}; avyList = {0}; avzList = {0};
bvxList = {0}; bvyList = {0}; bvzList = {0};
cvxList = {0}; cvyList = {0}; cvzList = {0};
dvxList = {0}; dvyList = {0}; dvzList = {0};

For[f = 1, f ≤ n + prm, f ++,
|para cada
    φ[f] = φ[f - 1] + Sqrt[2 * Drr * Δt] * Wφi[[f]];
        |raíz cuadrada
    θ[f] = θ[f - 1] + Sqrt[2 * Drr * Δt] * Wθi[[f]];
        |raíz cuadrada
    avx[f] = v0a * Sin[θ[f - 1]] * Cos[φ[f - 1]] + Sqrt[2 * Dtt / Δt] * Wxi[[f]];
        |seno |coseno |raíz cuadrada
    avy[f] = v0a * Sin[θ[f - 1]] * Sin[φ[f - 1]] + Sqrt[2 * Dtt / Δt] * Wyi[[f]];

```

```

avz [f] = v0a * Cos [θ [f - 1]] + Sqrt [2 * Dtt / Δt] * Wzi [f];
           |coseno           |raíz cuadrada
AppendTo [avxList, avx [f]];
|añade al final
AppendTo [avyList, avy [f]];
|añade al final
AppendTo [avzList, avz [f]];
|añade al final
bx [f] = v0b * Sin [θ [f - 1]] * Cos [φ [f - 1]] + Sqrt [2 * Dtt / Δt] * Wxi [f];
           |seno           |coseno           |raíz cuadrada
by [f] = v0b * Sin [θ [f - 1]] * Sin [φ [f - 1]] + Sqrt [2 * Dtt / Δt] * Wyi [f];
           |seno           |seno           |raíz cuadrada
bz [f] = v0b * Cos [θ [f - 1]] + Sqrt [2 * Dtt / Δt] * Wzi [f];
           |coseno           |raíz cuadrada
AppendTo [bxList, bx [f]];
|añade al final
AppendTo [byList, by [f]];
|añade al final
AppendTo [bzList, bz [f]];
|añade al final
cx [f] = v0c * Sin [θ [f - 1]] * Cos [φ [f - 1]] + Sqrt [2 * Dtt / Δt] * Wxi [f];
           |seno           |coseno           |raíz cuadrada
cy [f] = v0c * Sin [θ [f - 1]] * Sin [φ [f - 1]] + Sqrt [2 * Dtt / Δt] * Wyi [f];
           |seno           |seno           |raíz cuadrada
cz [f] = v0c * Cos [θ [f - 1]] + Sqrt [2 * Dtt / Δt] * Wzi [f];
           |coseno           |raíz cuadrada
AppendTo [cxList, cx [f]];
|añade al final
AppendTo [cyList, cy [f]];
|añade al final
AppendTo [czList, cz [f]];
|añade al final
dx [f] = v0d * Sin [θ [f - 1]] * Cos [φ [f - 1]] + Sqrt [2 * Dtt / Δt] * Wxi [f];
           |seno           |coseno           |raíz cuadrada
dy [f] = v0d * Sin [θ [f - 1]] * Sin [φ [f - 1]] + Sqrt [2 * Dtt / Δt] * Wyi [f];

```

## Acerca de los códigos computacionales

### F.4 Código para el cálculo de la correlación de la velocidad para una partícula con actividad dentro de la escala difusiva

```

dvz[f] = v0d * Cos[θ[f - 1]] + Sqrt[2 * Dtt / Δt] * Wzi[f];
      |coseno      |raíz cuadrada
AppendTo[dxList, dx[f]];
|añade al final
AppendTo[dvList, dv[f]];
|añade al final
AppendTo[dvzList, dvz[f]];
|añade al final
]

acorrelationList = Table[Mean[Table[Correlation[Drop[Drop[Drop[avxList, -prm + 1 + h], h], i],
      |tabla |media |tabla |correlación |elim...|elim...|elimina
      Drop[Drop[Drop[avxList, -prm + 1 + h], h], -i]], {h, 0, prm - 1}], {i, 0, n}];
      |elim...|elim...|elimina

bcorrelationList = Table[Mean[Table[Correlation[Drop[Drop[Drop[bvxList, -prm + 1 + h], h], i],
      |tabla |media |tabla |correlación |elim...|elim...|elimina
      Drop[Drop[Drop[bvxList, -prm + 1 + h], h], -i]], {h, 0, prm - 1}], {i, 0, n}];
      |elim...|elim...|elimina

ccorrelationList = Table[Mean[Table[Correlation[Drop[Drop[Drop[cvxList, -prm + 1 + h], h], i],
      |tabla |media |tabla |correlación |elim...|elim...|elimina
      Drop[Drop[Drop[cvxList, -prm + 1 + h], h], -i]], {h, 0, prm - 1}], {i, 0, n}];
      |elim...|elim...|elimina

dcorrelationList = Table[Mean[Table[Correlation[Drop[Drop[Drop[dvxList, -prm + 1 + h], h], i],
      |tabla |media |tabla |correlación |elim...|elim...|elimina
      Drop[Drop[Drop[dvxList, -prm + 1 + h], h], -i]], {h, 0, prm - 1}], {i, 0, n}];
      |elim...|elim...|elimina

plot2 = ListPlot[{Transpose[{tList, acorrelationList}], Transpose[{tList, bcorrelationList}],
      |representac... |transposición |transposición
      Transpose[{tList, ccorrelationList}], Transpose[{tList, dcorrelationList}]},
      |transposición |transposición
      Joined → True,
      |unido |verdadero
      PlotStyle → {Directive[Thickness[0.0007], Red], Directive[Thickness[0.0007], Blue],
      |estilo de repre... |directiva |grosor |rojo |directiva |grosor |azul

      PlotStyle → {Directive[Red, PointSize[Medium]], Directive[Blue, PointSize[Medium]],
      |estilo de repre... |directiva |rojo |tamaño de... |tamaño me... |directiva |azul |tamaño de... |tamaño medio
      Directive[Darker[Green], PointSize[Medium]], Directive[Lighter[Purple], PointSize[Medium]]},
      |directiva |más o... |verde |tamaño de... |tamaño me... |directiva |más claro |púrpura |tamaño de... |tamaño medio
      PlotMarkers → {{ "o", 8}, {"o", 8}, {"o", 8}, {"o", 8}},
      |marcadores de representación
      Prolog → {Opacity[0.013, RGBColor[255 / 255, 0 / 255, 0 / 255]],
      |prólogo |opacidad |color RGB
      Rectangle[Scaled[{0, 0}], Scaled[{1, 1}]]},
      |rectángulo |reescalado |reescalado
      PlotRange → {{0, t}, {-0.4, 1}}
      |rango de representación
      ];

Show[plot2]
|muestra

```

## F.5. Código para simular un sistema de dipolos activos con actividad bajo los efectos de un campo magnético

```

ClearAll["Global`*"]
|borra todo

(*Parámetros globales*)
n = 1000; (*Número de pasos balísticos*)
prm = 1;
kB = 1.381 * 10^(-23); (*Constante de Boltzmann en J/K*)
rmagndim = 10^(-6); (*Unidades dimensionales para el desplazamiento en m*)
tmagndim = 10^(-7); (*Unidades dimensionales para el tiempo en s*)
r = 0.81 * rmagndim; (*Radio de la partícula*)
η = 0.891 * 10^(-3); (*Viscosidad del solvente en Pa.s*)
T = 298.15; (*Temperatura del sistema en K*)
γt := 6 * Pi * η * r; (*Coeficiente de fricción traslacional del medio*)
|número pi
γr := 8 * Pi * η * (r^3); (*Coeficiente de fricción rotacional del medio*)
|número pi
Dtt := (kB * T) / γt; (*Coeficiente de difusión traslacional*)
Drr := (kB * T) / γr; (*Coeficiente de difusión rotacional*)
v0 = 10 * 3.1 * 10^(-6); (*Velocidad debido a la actividad en m/s*)
ρ = 1050; (*Densidad en Kg/m^3*)
m = 0; (*Masa de la partícula*)
t = 10;
Δt = t / n; (*Diferencia de tiempo entre cada paso balístico*)
Δta = Δt;
II = (2 / 5) * m * (r^2); (*Momento de inercia de las partículas*)
particles = 5; (*Número de partículas*)
σ = 2 * r; (*Diámetro de las partículas*)
ε = (1 / 1000) * ((σ)^2) * γt / Δt; (*Profundidad del pozo de potencial*)
μ = 10^(-19); (*Momento de los dipolos*)
φE = Pi / 2;
|número pi
tList = Table[npb * Δt, {npb, 0, n - 1}]; (*Lista que contiene cada elemento de tiempo*)
|tabla

```

```

(*Generación de posiciones iniciales*)
initialpositionsx = RandomReal[{- (12 / 2) * r, (12 / 2) * r}, particles];
|real aleatorio
initialpositionsy = RandomReal[{- (12 / 2) * r, (12 / 2) * r}, particles];
|real aleatorio
minDistance = 2 * r;
(*Verificar y ajustar las posiciones iniciales*)
While[ExistsIntersectingParticles[initialpositionsx, initialpositionsy, minDistance],
|mientras
  initialpositionsx = RandomReal[{- (12 / 2) * r, (12 / 2) * r}, particles];
  |real aleatorio
  initialpositionsy = RandomReal[{- (12 / 2) * r, (12 / 2) * r}, particles];
  |real aleatorio
]
(*Función para verificar si hay alguna intersección entre partículas*)
ExistsIntersectingParticles[initialxList_, initialyList_, minDistance_] :=
  Or @@ MapThread[AnyIntersectingQ, {Subsets[Transpose[{initialxList, initialyList}], {2}],
  |ope... |aplica a través |subconj... |transposición
    ConstantArray[minDistance, Binomial[Length[initialxList], 2]]];
  |arreglo constante |número b... |longitud
(*Función para verificar si dos partículas están lo suficientemente separadas*)
AnyIntersectingQ[{pt1_, pt2_}, minDist_] := EuclideanDistance @@ {pt1, pt2} < minDist
|distancia euclídea
(*Generación de orientaciones iniciales*)
initialpositionsφ = {Pi, 0, Pi, 0, Pi};
|núme... |núme... |número pi
(*Función para ejecutar una simulación*)
generarDatos[] := Module[{x, y, φ, α, Wxi, Wyi, Wφi, dataf1, dataf2, dataf, dataτ1, dataτ2, dataτ,
|módulo
  DataxList, DatayList, DatarList, DataφList, p, i, j, k, f, β1, dx, dy, rjk, α2, rxjk, ryjk, βj, βk,
  fWx, fWy, fDx, fDy, τD, xF, yF, φτ, τE, FIX, FIY, τI, bφτ, FIWx, FIWy, τIE, τID, FIDx, FIDy, E0},
  E0 = 0;
  x[u_, f_] := If[u == -1 || u == 0, Part[initialpositionsx, f]];

```

```

y[u_, f_] := If[u == -1 || u == 0, Part[initialpositionsy, f]];
           |si                                     |parte
phi[u_, f_] := If[u == -1 || u == 0, Part[initialpositionsphi, f]];
           |si                                     |parte
Wxi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], {particles, n + prm}];
      |variable aleatoria |distribución normal
Wyi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], {particles, n + prm}];
      |variable aleatoria |distribución normal
Wphi = RandomVariate[NormalDistribution[0, 1], {particles, n + prm}];
      |variable aleatoria |distribución normal
(*Interacciones WCA para una determinada iteración, para la partícula p*)
FIWx[k_] := dataf1[[k, p, 1]];
FIWy[k_] := dataf1[[k, p, 2]];
(*Interacciones debido a E para una determinada iteración, para la partícula p*)
tauIE[k_] := datatau1[[k, p, 1]];
(*Interacciones Dipolares para una determinada iteración, para la partícula p*)
FIDx[k_] := dataf2[[k, p, 1]];
FIDy[k_] := dataf2[[k, p, 2]];
tauID[k_] := datatau2[[k, p, 1]];
(*Interacciones general para una determinada iteración, para la partícula p*)
FIx[k_] := FIWx[k] + FIDx[k];
FIy[k_] := FIWy[k] + FIDy[k];
tauI[k_] := tauIE[k] + tauID[k];

(*Listas para almacenar las fuerzas de interacción*)
dataf1 = Table[ConstantArray[{0, 0}, particles], {n + prm}];
        |tabla |arreglo constante
dataf2 = Table[ConstantArray[{0, 0}, particles], {n + prm}];
        |tabla |arreglo constante
dataf = dataf1 + dataf2;

(*Listas para almacenar las torcas de interacción*)
datatau1 = Table[ConstantArray[{0}, particles], {n + prm}];
          |tabla |arreglo constante

```

```

data $\tau$ 2 = Table[ConstantArray[{0}, particles], {n + prm}];
           |tabla |arreglo constante

data $\tau$  = data $\tau$ 1 + data $\tau$ 2;

(*Lista que contiene cada componente "x" de posición de cada partícula*)
DataxList = ConstantArray[{}, particles];
           |arreglo constante

(*Lista que contiene cada componente "y" de posición de cada partícula*)
DatayList = ConstantArray[{}, particles];
           |arreglo constante

(*Lista que contiene cada elemento de orientación de cada partícula*)
Data $\phi$ List = ConstantArray[{}, particles];
           |arreglo constante

For[f = 1, f ≤ n + prm, f++, (*Cálculo de las fuerzas y torcas*)
|para cada
  xF = Array[x[f - 1, #] &, particles];
      |arreglo
  yF = Array[y[f - 1, #] &, particles];
      |arreglo
   $\phi\tau$  = Array[ $\phi$ [f - 1, #] &, particles];
          |arreglo
  For[j = 1, j ≤ particles - 1, j++,
|para cada
    For[k = j + 1, k ≤ particles, k++,
|para cada
       $\beta$ 1 =  $\phi\tau$ [[j]] -  $\phi\tau$ [[k]]; (*Ángulo entre orientaciones*)
      dx = xF[[j]] - xF[[k]];
      dy = yF[[j]] - yF[[k]];
      rjk = Sqrt[dx^2 + dy^2]; (*Distancia entre la partícula j y la k*)
          |raíz cuadrada
       $\alpha$ 2 = ArcTan[dy / dx]; (*Ángulo del vector de posición relativo j-k*)
          |arco tangente
      rxjk = rjk * Cos[ $\alpha$ 2];
          |coseno
    ]
  ]
]

```

```

ryjk = rjk * Sin[α2];
      |seno
(*Ángulo entre la orientación de la partícula j y el vector de posición relativo j-k*)
βj = φτ[[j]] - α2;
(*Ángulo entre la orientación de la partícula k y el vector de posición relativo j-k*)
βk = φτ[[k]] - α2;
If[rjk ≤ 2 * r, (*Calcular la fuerza si la distancia es igual o menor al doble del radio*)
|si
  fWx = 24 * ε * (1 / (rjk^2)) * (2 * ((σ / rjk) ^12) - (σ / rjk) ^6) * (dx);
  fWy = 24 * ε * (1 / (rjk^2)) * (2 * ((σ / rjk) ^12) - (σ / rjk) ^6) * (dy);
  (*Acumular las fuerzas de WCA sobre las partículas en la iteración i*)
  dataf1[[f, j]] = dataf1[[f, j]] + {fWx, fWy};
  dataf1[[f, k]] = dataf1[[f, k]] + {-fWx, -fWy};
];
If[rjk > 2 * r, (*Solo calcular la fuerza si la distancia es mayor al doble del radio*)
|si
  fDx = -3 * ((μ / (rjk) ^2) ^2) * (((Cos[β1] - 5 * Cos[βj] * Cos[βk]) * Cos[α2]) +
      |coseno |coseno |coseno |coseno
      ((Cos[βk] * Cos[φτ[[j]]]) + (Cos[βj] * Cos[φτ[[k]]]));
  fDy = -3 * ((μ / (rjk) ^2) ^2) * (((Cos[β1] - 5 * Cos[βj] * Cos[βk]) * Sin[α2]) +
      |coseno |coseno |coseno |seno
      ((Cos[βk] * Sin[φτ[[j]]]) + (Cos[βj] * Sin[φτ[[k]]]));
  τD = ((μ / rjk) ^2) * (Sin[φτ[[j]]] * (Cos[φτ[[k]]] - ((3 * rxjk) / (rjk)) * Dot[{Cos[φτ[[j]]] +
      |seno |coseno |pro... |coseno
      Cos[φτ[[k]], Sin[φτ[[j]]] + Sin[φτ[[k]]], {Cos[α2], Sin[α2]}}) -
      |coseno |seno |seno |coseno |seno
      Cos[φτ[[j]]] * (Sin[φτ[[k]]] - ((3 * ryjk) / (rjk)) * Dot[{Cos[φτ[[j]]] +
      |coseno |seno |pro... |coseno
      Cos[φτ[[k]], Sin[φτ[[j]]] + Sin[φτ[[k]]], {Cos[α2], Sin[α2]}}));
  (*Acumular las interacciones dipolares sobre las partículas en la iteración i*)
  dataf2[[f, j]] = dataf2[[f, j]] + {fDx, fDy}; (*Fuerza dipolar sobre la partícula j*)
  dataf2[[f, k]] = dataf2[[f, k]] + {-fDx, -fDy}; (*Fuerza dipolar opuesta*)

```

```

    dataτ2[[f, j]] = dataτ2[[f, j]] + {τD}; (*Torca dipolar sobre la partícula j*)
    dataτ2[[f, k]] = dataτ2[[f, k]] + {-τD}; (*Torca dipolar opuesta*)
];];];
For[j = 1, j ≤ particles, j++, If[φτ[[j]] ≠ φE,
|para cada |si
    τE := μ * Cos[φτ[[j]]] * E0 * Sin[φE] - μ * Sin[φτ[[j]]] * E0 * Cos[φE];
|coseno |seno |seno |coseno
    dataτ1[[f, j]] = dataτ1[[f, j]] + {τE}; (*Torca debida al campo E*)];];
(*Cálculo de las nuevas posiciones y orientaciones de las partículas*)
For[p = 1, p ≤ particles, p++,
|para cada
    φ[f, p] = Mod[( (2 * II + γr * Δt) * φ[f - 1, p] + Δt * Sqrt[2 * kB * T * γr * Δt] * Wφi[[p, f]] -
|operación módulo |raíz cuadrada
        II * φ[f - 2, p] + (τI[f]) * (Δt^2)) / (II + γr * Δt), 2 * Pi];
|número pi
    x[f, p] = (Wxi[[p, f]] * Sqrt[2 * kB * T * γt] * Δt^(3/2) - m * x[f - 2, p] + (2 * m + γt * Δt) *
|raíz cuadrada
        x[f - 1, p] + γt * v0 * Cos[φ[f - 1, p]] * (Δt^2) + (FIx[f]) * (Δt^2)) / (m + γt * Δt);
|coseno
    y[f, p] = (Wyi[[p, f]] * Sqrt[2 * kB * T * γt] * Δt^(3/2) - m * y[f - 2, p] + (2 * m + γt * Δt) *
|raíz cuadrada
        y[f - 1, p] + γt * v0 * Sin[φ[f - 1, p]] * (Δt^2) + (FIy[f]) * (Δt^2)) / (m + γt * Δt);
|seno
    α[f, p] = ArcTan[y[f, p] / x[f, p]];
|arco tangente
    DataxList[[p]] = Append[DataxList[[p]], x[f, p]];
|añade
    DatayList[[p]] = Append[DatayList[[p]], y[f, p]];
|añade
    DataφList[[p]] = Append[DataφList[[p]], φ[f, p]];];];
(*Devolver las listas de datos*) {DataxList, DatayList, DataφList}
(*Número de simulaciones*) numSimulaciones = 20;
(*Ejecutar simulaciones*) resultados = Table[generarDatos[], {numSimulaciones}];
|tabla

```

# Bibliografía

- [1] GOMPPER G., LETTINGA P., ELGETI J., FAHLKE C., DHONT J. K., FÖRSTER S., ..., OFFENHÄUSSER A., *Physics of life*, Zelluläre Biophysik, 2018.
- [2] BUNEA A. I., TABORYSKI R., *Recent Advances in Microswimmers for Biomedical Applications*, Micromachines, 2020.
- [3] CHENGLIN LV., YUGUANG YANG., BO LI., *Nano/Micromotors in Active Matter*, Micromachines, 2022.
- [4] PALACCI J., COTTIN-BIZONNE C., YBERT C., BOCQUET L., *Sedimentation and effective temperature of active colloidal suspensions*, Physical Review Letters, 105(8), 088304, 2010.
- [5] VOLPE G., GIGAN S., VOLPE G., *Simulation of the active Brownian motion of a microswimmer*, American Journal of Physics, 82(7), 659-664, 2014.
- [6] MARCOS J. C. U., LIEBCHEN B., *Inverted Sedimentation of Active Particles in Unbiased ac Fields*, Physical Review Letters, 131(3), 038201, 2023.
- [7] VOLPE G., VOLPE G., *Simulation of a Brownian particle in an optical trap*, American Journal of Physics, 81(3), 224-230, 2013.
- [8] CARRASCO-FADANELLI V., BUTTINONI I., *Sedimentation and levitation of catalytic active colloids*, Physical Review Research, 5(1), L012018, 2023.
- [9] GOYAL A., *Computer simulation studies of self-assembly of dipolar and quadrupolar colloid particles*, Carolina State University, 2009.
- [10] PHILIPSE A. P., *Brownian Motion. Undergraduate Lecture Notes in Physics*, Springer, 2018.
- [11] BERG H. C., *Random Walks in Biology*, Princeton University Press, 1993.
- [12] DHONT J. K., *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [13] DHONT J. K., *Dynamics of Colloids*, 46th IFF Spring School 2015, Functional Soft Matter, Notas de lectura (páginas B1; 1-40). Schriften des FZ-Jülich, 2015.
- [14] HOWSE J. R., JONES R. A., RYAN A. J., GOUGH T., VAFABAKHSH R., GOLESTANIAN R., *Self-motile colloidal particles: from directed propulsion to random walk*, Physical review letters, 99(4), 048102, 2007.
- [15] KAISER A., POPOWA K., LÖWEN H., *Active dipole clusters: From helical motion to fission*, Physical Review E, 92(1), 012301, 2015.
- [16] FUJII S., IDDON P. D., RYAN A. J., ARMES S. P., *Aqueous particulate foams stabilized solely with polymer latex particles*, Langmuir, 22(18), 7512-7520, 2006.