



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Desplazamiento cuadrático medio rotacional de un sistema
coloidal dipolar en relajación

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Jesús Daniel Medel Sánchez

Asesorado por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Puebla Pue.
Junio de 2023



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Desplazamiento cuadrático medio rotacional de un sistema
coloidal dipolar en relajación

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Jesús Daniel Medel Sánchez

Asesorado por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Puebla Pue.
Junio de 2023

Título: Desplazamiento cuadrático medio rotacional de un sistema coloidal dipolar en relajación

Estudiante: JESÚS DANIEL MEDEL SÁNCHEZ

COMITÉ

Dr. Juan Nieto Frausto
Presidente

Dra. Alexandra Deriabina
Secretaria

Dr. José Eladio Flores Mena
Vocal

Dra. Honorina Ruiz Estrada
Suplente

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Asesor

Agradecimientos

A todos los que me acompañaron.

*Pero también
la vida nos sujeta porque precisamente
no es como la esperábamos*

JAIME GIL DE BIEDMA

Índice general

Resumen	IX
Introducción	XI
1. Marco teórico	1
1.1. Sistemas coloidales	1
1.2. Cristales líquidos	2
1.2.1. Definiciones y orden en un cristal líquido	3
1.2.2. Tipos de fases	3
1.2.3. Parámetros de orden	5
1.2.4. Tipos de transiciones de fase	7
1.2.5. Procesos de relajación	9
1.3. Movimiento browniano rotacional	9
1.3.1. La ecuación de Langevin	10
1.3.2. Desplazamiento cuadrático medio rotacional	11
1.3.3. Escalas de tiempo	13
1.4. La ecuación de Smoluchowski	15
1.4.1. Ecuación de continuidad	16
1.4.2. Ecuación de Smoluchowski para un sistema de N partículas	19
1.4.3. Ecuación de Smoluchowski de un sistema diluido	20
1.5. Potenciales de interacción	21
1.5.1. Expansión del potencial en armónicos esféricos	21
1.6. Factor de estructura dinámico auto orientacional	24
1.7. Propiedades orientacionales	25
1.7.1. Sistema sin interacciones	25
1.7.2. Sistema con interacciones	27
2. Resultados	29
2.1. Sistema sin interacciones	29
2.1.1. Parámetros de orden y factor de estructura dinámico auto	29
2.1.2. Distribución orientacional y desplazamiento cuadrático medio rotacional	30
2.2. Sistema con interacciones	39
2.2.1. Parámetros de orden	39
2.2.2. Factor de estructura dinámico orientacional auto	39
2.2.3. Distribución orientacional	49
2.2.4. Desplazamiento cuadrático medio rotacional	54
Conclusiones	61
Apéndice	61

A. Cálculo de propiedades	63
A.1. Distribución orientacional	63
A.1.1. Sistema sin interacciones	63
A.1.2. Sistema con interacciones	64
A.2. Parámetros de orden	67
A.2.1. Sistema sin interacciones	67
A.2.2. Sistema con interacciones	67
A.3. Factor de estructura dinámico auto orientacional	68
A.3.1. Sistema sin interacciones	68
A.3.2. Sistema con interacciones	69
B. Fórmulas útiles	71
Bibliografía	73

Resumen

En este trabajo se realiza un análisis teórico del desplazamiento cuadrático medio orientacional de un sistema coloidal diluido compuesto por esferas duras con un dipolo puntual incrustado en su centro de masa. Se emplean dos parámetros clave: la densidad reducida ρ^* en el rango de 0.005 a 0.3 y las magnitudes fijas del momento dipolar al cuadrado $\mu^{*2} = 0.4$ y $\mu^{*2} = 4$. Para facilitar el análisis se considera un tiempo adimensional definido como $\tau = D_r t$. Utilizando el formalismo de Smoluchowski, se calcula el factor de estructura dinámico auto F_S y el desplazamiento cuadrático medio rotacional W_r en términos de los parámetros de orden $\langle P_l(\cos\theta) \rangle$ del sistema. Se encuentra que a mayor concentración ρ^* , aun tratándose de un sistema diluido, existe un mayor orden orientacional en el sistema. Se determinan los tiempos de relajación y se comprueba que, en el caso del sistema diluido, estos tiempos dependen linealmente de la concentración. La presencia de interacciones “retrasa” los tiempos de relajación relevantes (diferencias del orden $\Delta\tau \sim 10^{-4}$). Además, se encuentra que las interacciones también tienen efectos sobre la difusión rotacional a tiempos cortos puesto que $W_r(\tau) < 4\tau$, $\tau \ll 1$ para el sistema diluido. Se concluye, entonces, que la relajación rotacional del sistema diluido no sigue el comportamiento difusivo de una partícula a tiempos cortos en la escala difusiva. Finalmente, analizando el comportamiento de W_r , se propone un rango teórico para los valores del momento dipolar reducido $\mu^{*2} \leq 18.49$ (aproximadamente 2.21 D) en el cual se puede considerar que el sistema sigue siendo diluido.

Palabras clave: *Mecánica estadística, coloide, esfera dura dipolar, relajación, difusión rotacional, parámetros de orden, factor de estructura dinámico auto, desplazamiento cuadrático medio rotacional, formalismo de Smoluchowski.*

Introducción

Los sistemas coloides son un tema de gran interés en la física de la materia condensada. Este campo de estudio se enfoca en analizar problemas que involucran sistemas coloidales y encuentra sus aplicaciones en diversas áreas como la industria farmacéutica, la ciencia de alimentos, la fabricación de dispositivos tecnológicos complejos, la ingeniería de materiales e incluso la geociencia [1, 2, 3]. Dado que las partículas de estos sistemas interactúan mediante fuerzas de atracción o repulsión, sus aplicaciones pueden extenderse incluso más allá de las convencionales. Un ejemplo destacado es su uso como base para modelar sistemas de agentes biológicos cuyos comportamientos en grupo son análogos a los de los coloides como la quimiotaxis de bacterias [4].

Un caso específico de sistemas coloidales son los coloides dipolares, conformados por partículas de diversas geometrías (esferas, rodillos, discos) con momento dipolar eléctrico o magnético. [5, 6, 7]. En la actualidad, diversos trabajos están encaminados a estudiar la potencial aplicación de estos sistemas en nanotecnología debido a su capacidad de autoensamblaje. Dado que las partículas pueden organizarse en distintos arreglos como tubos, sábanas y cadenas bajo condiciones externas, como se muestra en la Figura (0.1), pueden funcionar como microcontenedores para cargar, almacenar y liberar sustancias específicas [2].

Por otra parte, existen investigaciones que se centran en el control de dichos sistemas coloidales, considerando que, a muy bajas concentraciones, se les pueden inducir transiciones de fase mediante el uso de campos externos y flujos como se muestra en la Figura (0.2) [6, 8, 9, 10]. La Figura (0.3) muestra las diversas fases que presenta una suspensión de virus fd (modelado idealmente como una partícula coloidal con forma de rodillo) al incrementar la intensidad de campo eléctrico [6, 11]. El presente trabajo surge con el objetivo de contribuir al entendimiento de procesos relacionados con este tipo de sistemas.

En esta tesis se realiza un análisis teórico del desplazamiento cuadrático medio rotacional de un sistema coloidal dipolar diluido en relajación. El objetivo principal es determinar qué ocurre con su dinámica orientacional durante este proceso. En el capítulo 1 se hace una extensa introducción de los conceptos relevantes, los métodos matemáticos y los argumentos físicos usados para estudiar el sistema. La relajación rotacional y las propiedades calculadas se presentan en las secciones 1.6 y 1.7. Por otro lado, en el capítulo 2, se exponen y discuten los resultados obtenidos. Finalmente, se muestra que las interacciones del sistema diluido juegan un papel relevante sobre el desplazamiento cuadrático medio rotacional W_r a tiempos cortos en la escala difusiva, el cual ha sido analizado por otros autores a través de simulaciones computacionales. [12].

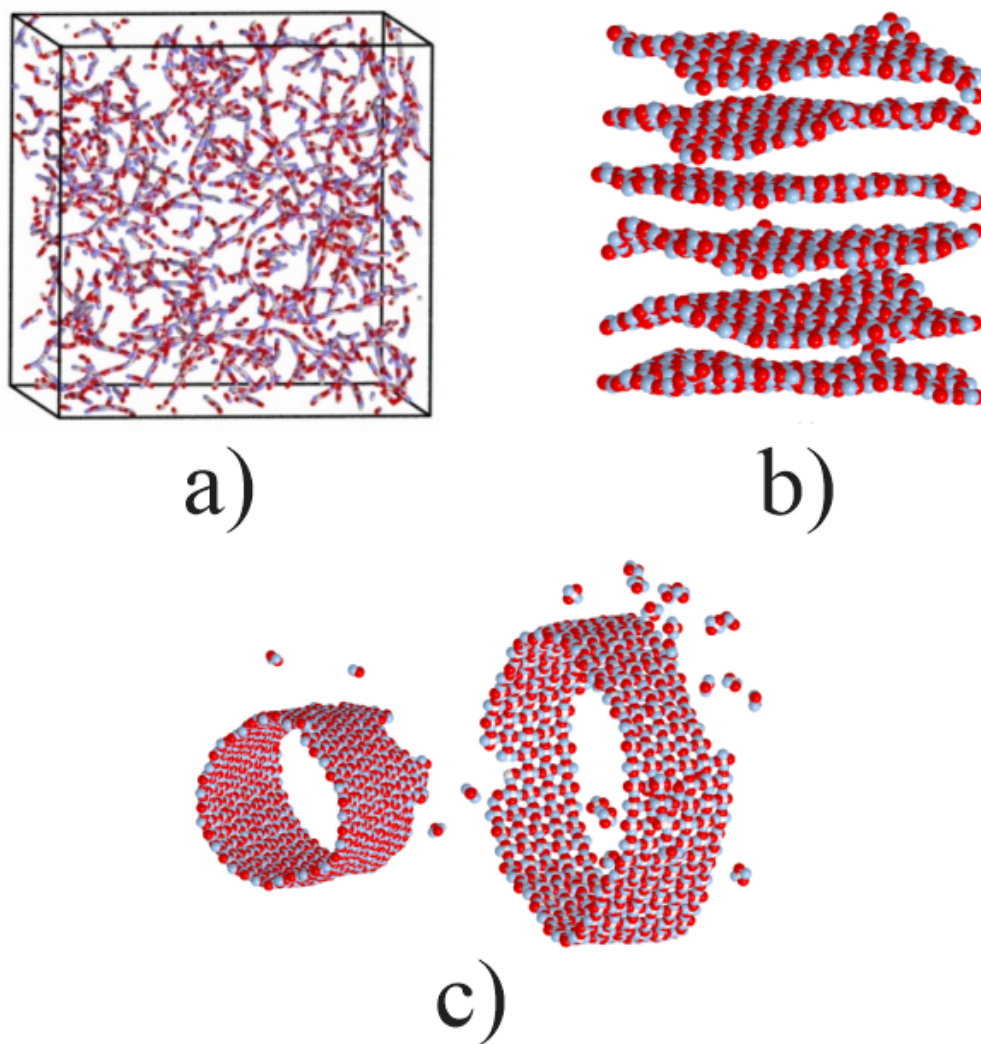


Figura 0.1: a) Fluido de partículas coloidales dipolares en arreglos de cadenas. Partículas cuadrupolares en un arreglo en forma de b) sábanas y c) tubos. Tomadas de [2]

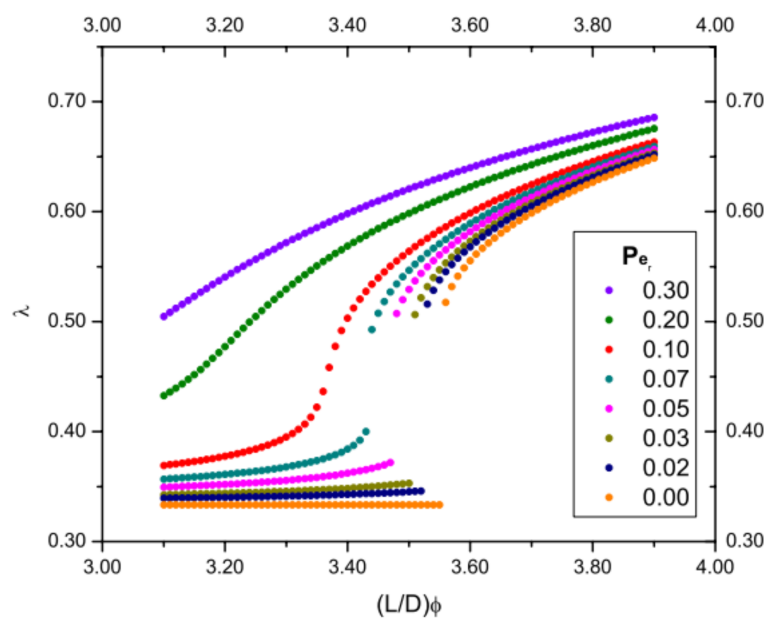
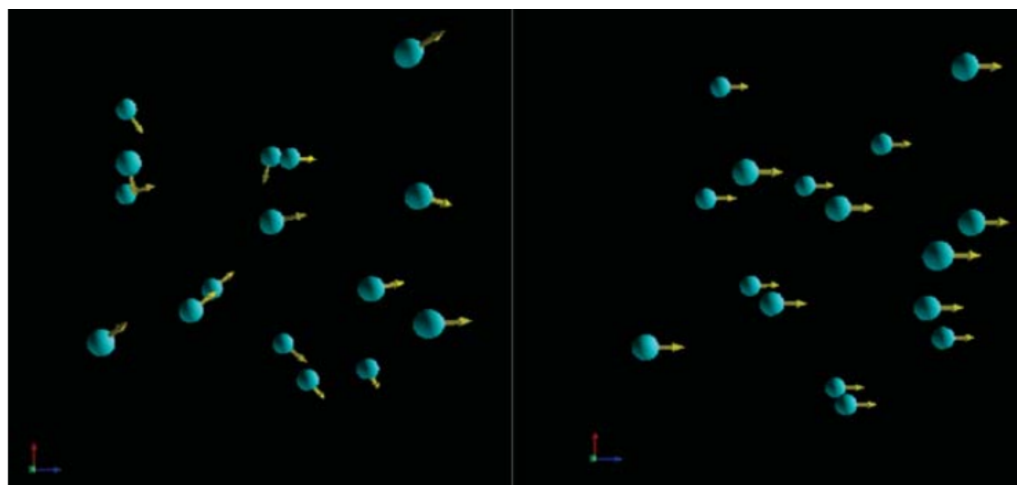
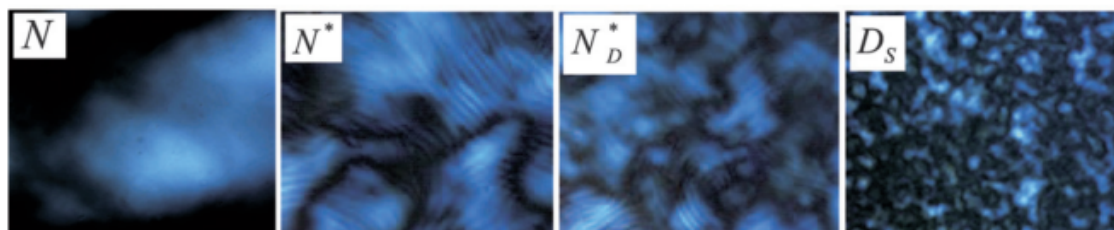


Figura 0.2: (Arriba) Simulación computacional de la transición de fase Isótropa-Nemática de un sistema de partículas coloidales dipolares mediante un campo eléctrico externo. Tomada de [10]. (Abajo) Diagrama de bifurcación del parámetro de orden λ vs. el parámetro de control $(L/D)\phi$ asociado a la concentración de un sistema coloidal de rodillos duros bajo la acción de un flujo elongacional. Tomada de [8].

a)



b)

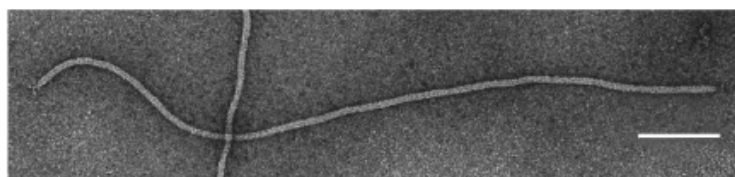


Figura 0.3: a) Diferentes morfologías ópticas despolarizadas de varias fases de una concentración de virus fd de 2.8 mg/ml al aumentar la amplitud de un campo externo: la fase N , la fase N^* con textura de franjas, la fase N_D^* y una instantánea del estado dinámico D_S . El campo eléctrico es perpendicular al campo de visión. Tomada de [6]. b) Micrografía electrónica del virus fd. Tomada de [11].

Capítulo 1

Marco teórico

A lo largo de este capítulo se presentan conceptos fundamentales para entender la naturaleza del sistema que se estudia en este trabajo. La primera y la segunda sección describen a los sistemas coloidales y los cristales líquidos, además de que se hacen breves introducciones sobre los parámetros de orden, transiciones de fase en el equilibrio y los procesos de relajación. La tercera sección es una discusión sobre el movimiento browniano rotacional que tiene como objetivo presentar las diversas escalas de tiempo y el desplazamiento cuadrático medio rotacional. En la cuarta sección, se hace la deducción de la ecuación de Smoluchowski, la que nos permite obtener las propiedades del sistema. La quinta sección es una breve discusión sobre la expansión en armónicos esféricos del potencial de interacción dipolo-dipolo que, junto con la ecuación de Smoluchowski, caracteriza al sistema estudiado. La sexta sección presenta el experimento de dispersión de luz no polarizada de ángulos pequeños; útil para medir el factor de estructura auto dinámico así como la deducción de esta propiedad. Finalmente, en la séptima y última sección se presentan las propiedades orientacionales para un sistema sin interacciones y para sistemas diluidos.

1.1. Sistemas coloidales

Los *sistemas coloidales*, *coloides*, *dispersiones coloidales* o *suspensiones coloidales* son soluciones de moléculas cuyo tamaño es “grande” comparado con las moléculas del solvente en el que están inmersas. Esta diferencia de tamaños está condicionada por una escala que permite a las moléculas grandes, llamadas *partículas coloidales*, exhibir un tipo de movimiento característico denominado movimiento térmico o *browniano* [13]. Más técnicamente, se dice que los sistemas coloidales consisten, principalmente, en una *fase dispersa* (o *fase discontinua*) distribuida de forma uniforme en estado finamente dividido en un *medio de dispersión* (o *fase continua*); esto no excluye que el coloide pueda estar compuesto por más de dos fases (a estos sistemas se les llama *coloides múltiples*) [14].

El tamaño mínimo de una partícula coloidal se determina mediante la condición de que las moléculas del solvente interactúen con esta solo de forma promedio. En otras palabras, la partícula coloidal experimenta *movimiento browniano* como resultado de un número ingente de colisiones aleatorias de las moléculas del solvente sobre su superficie. Para que esto ocurra, es necesario que la partícula coloidal sea al menos unas diez veces más grande que una molécula del solvente. Por otra parte, el tamaño máximo responde a la condición de que los desplazamientos representen una fracción comparable con las dimensiones de la partícula coloidal. Además, aunque esta puede experimentar los efectos de la fuerza gravitacional mediante un proceso de *sedimentación*), estos no deben ser lo suficientemente relevantes como para impedir la medición experimental de movimiento térmico. Se ha determinado que las dimensiones de estas partículas están un rango aproximado de

$1\text{nm} \leq \sigma \leq 10\mu\text{m}$, donde σ denota el diámetro de la partícula coloidal [13]. Para tener una imagen mental de las dimensiones de las que se habla, se considera que un átomo mide apenas 0.1nm , mientras que un cabello humano tiene un diámetro de alrededor de $70\mu\text{m}$ [15, 16].

Aunque existe una diversa variedad de sustancias que pueden ser denominadas coloides, una clasificación muy práctica es la de la naturaleza de la fase dispersa y la del medio de dispersión. De esta manera, las nubes son un tipo de coloides llamados *aerosoles* (fase dispersa líquida, medio de dispersión gaseoso), la leche, la mantequilla y la mayonesa son *emulsiones* (fase dispersa líquida, medio de dispersión líquido) y estas sustancias, a su vez, son clasificadas como *sistemas dispersos*; la gelatina y el pegamento son ejemplos de *coloides macromoleculares* llamados *geles* (fase dispersa compuesta de macromoléculas con un solvente como medio de dispersión); mientras que la sangre es un *biocoloide* con su fase dispersa compuesta de corpúsculos y su medio de dispersión es un suero [14].

En este trabajo solo se trata un tipo de coloide simple donde las partículas coloidales son entidades rígidas (esferas duras) en cuyo centro de masa está incrustado un dipolo puntual con momento dipolar $\vec{\mu}$, como se ilustra en la Figura (1.1)

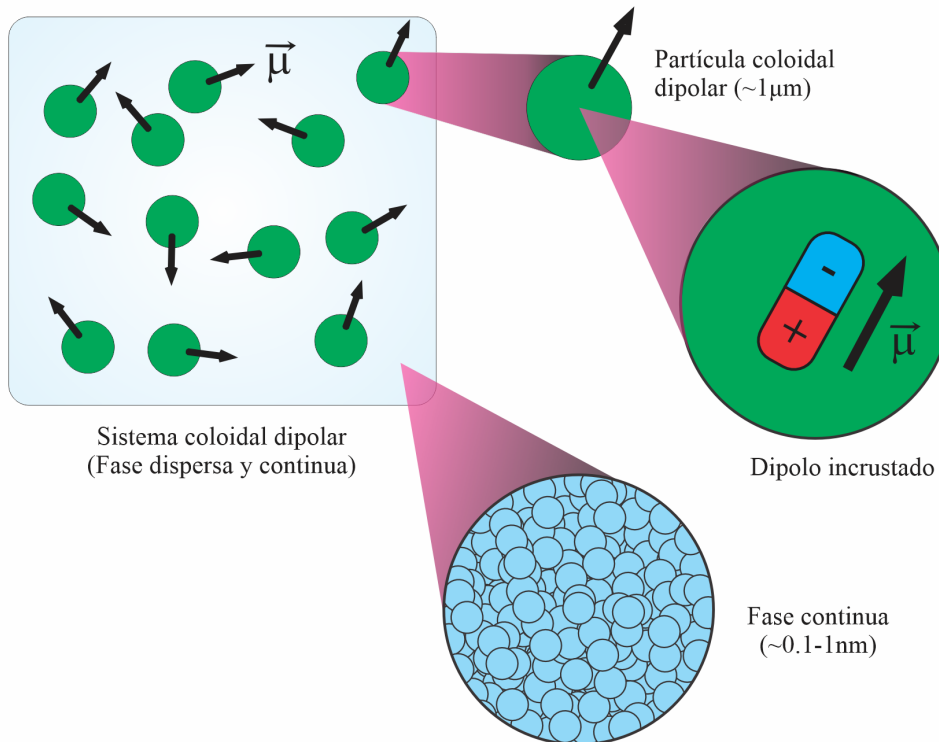


Figura 1.1: **Sistema coloidal dipolar:** El sistema coloidal que se trata en este trabajo consiste en partículas con un dipolo eléctrico incrustado en su interior (fase dispersa) disueltas en un solvente (fase continua). El momento dipolar de cada partícula es denotado con $\vec{\mu}$. Las partículas dipolares son del orden de $\sim 1\mu\text{m}$, mientras que las del solvente son del orden de $\sim 1\text{nm}$.

1.2. Cristales líquidos

En la educación básica se enseña que la materia se clasifica en tres estados (sólido, líquido y gaseoso) y que sus transiciones de fase ocurren de una fase a otra mediante una serie de procesos

que reciben nombres específicos (evaporación, solidificación, etc.). No obstante, existen materiales que presentan toda una serie de fases “intermedias” que no caen dentro de la clasificación común. A estas se les conoce como cristales líquidos, aunque un nombre más propio es “mesofases” o “fases mesomórficas” [17].

1.2.1. Definiciones y orden en un cristal líquido

El nombre *cristal líquido* alude a dos fases condensadas de la materia: los líquidos y los sólidos cristalinos. La diferencia entre ambas radica en el grado de ordenamiento de sus moléculas, el cual puede clasificarse en dos tipos [17]:

- **Posicional:** Se refiere a la distancia existente entre las moléculas. Si la distancia entre distintos pares de moléculas es aproximadamente constante en alguna de las tres direcciones espaciales, entonces se dice que existe un *orden posicional*.
- **Orientacional:** Se refiere a la dirección en la que apuntan los ejes de las moléculas. Si los ejes de un grupo de moléculas apuntan en una dirección específica, entonces se dice que las moléculas poseen un *orden orientacional*.

Un esquema de ambos tipos de orden puede verse en la Figura (1.2) donde en a) se muestra un cristal líquido (cuya fase dispersa está conformada por partículas con forma de rodillo) con orden posicional en las direcciones y y z y, en b), un cristal líquido con orden orientacional en la dirección z , indicado por el vector unitario $\hat{n} = \hat{z}$. Mientras que, en un sólido, las moléculas poseen un orden tanto orientacional como posicional (y, por tanto, hay anisotropía), en un líquido no poseen ninguno (hay isotropía). En estos términos, los *cristales líquidos* son fases de la materia que exhiben al menos un tipo de orden en un grado mayor que el de los líquidos, pero menor que el de los sólidos, al menos en una dirección del espacio.

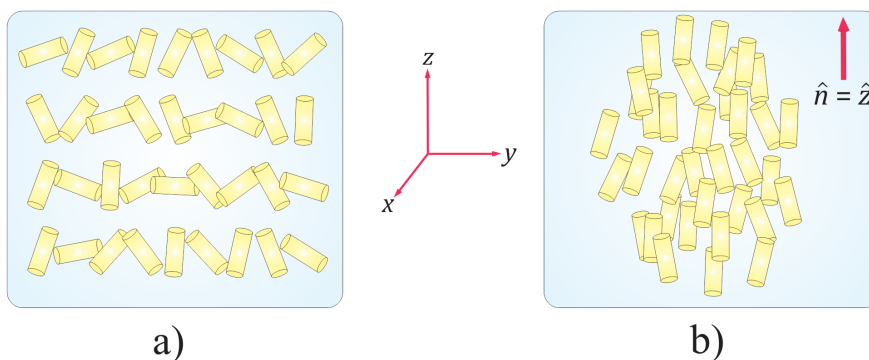


Figura 1.2: Orden posicional y orientacional. a) Orden posicional en dos dimensiones sin orden orientacional. b) Orden orientacional en una dimensión (uniaxial) sin orden posicional.

1.2.2. Tipos de fases

Aunque existen distintos tipos de cristales líquidos, se usarán solo tres fases importantes para ilustrar las transiciones esquematizadas en la Figura (1.3) para cristales líquidos de sistemas conformados por partículas en forma de disco. Se describen a continuación:

- **Esméctica-A:** Existe un orden posicional en una sola dimensión pues las moléculas se sitúan en capas a lo largo de un eje cartesiano (se elige el eje z); este ordenamiento es un sólido

unidimensional. Dentro de cada capa, el material es lo que se conoce como un líquido 2-dimensional. No obstante, existe un orden orientacional tal que las direcciones z y $-z$ son equivalentes.

- **Nemática:** Las moléculas tienen un orden orientacional en una dirección preferida conocida como director y denotada con el vector unitario \hat{n} . No existe orden posicional.
- **Isótropa:** Las moléculas no poseen orden posicional ni orientacional.

En orden descendente, cada una de ellas es obtenida mediante, por ejemplo, un aumento de la temperatura del sistema y viceversa mientras el sistema se encuentra en el equilibrio termodinámico. La fase nemática es estable dentro de cierto rango de temperatura y es por ello que también se le conoce como “cristal líquido nemático termotrópico”. Su transición a la fase isótropa ocurre cuando el sistema supera el valor de la temperatura llamado “clearing point” T_C , el orden orientacional se pierde y el cristal líquido nemático se convierte en un líquido isótropo [18]. Si el cristal líquido nemático es enfriado, entonces ocurre una transición a la fase esméctica-A, en la que se preserva el orden orientacional y se agrega un orden posicional en capas. A su vez, esta mesofase puede transformarse en otras (esméctica-C, B, H, etc.) a medida que la temperatura desciende, el cristal líquido se convierte en un cristal con orden orientacional y posicional en las tres direcciones (fase columnar). El control de las fases mediante el aumento y disminución de la temperatura es la razón por la que a este parámetro se le conoce como *parámetro de control* [19].

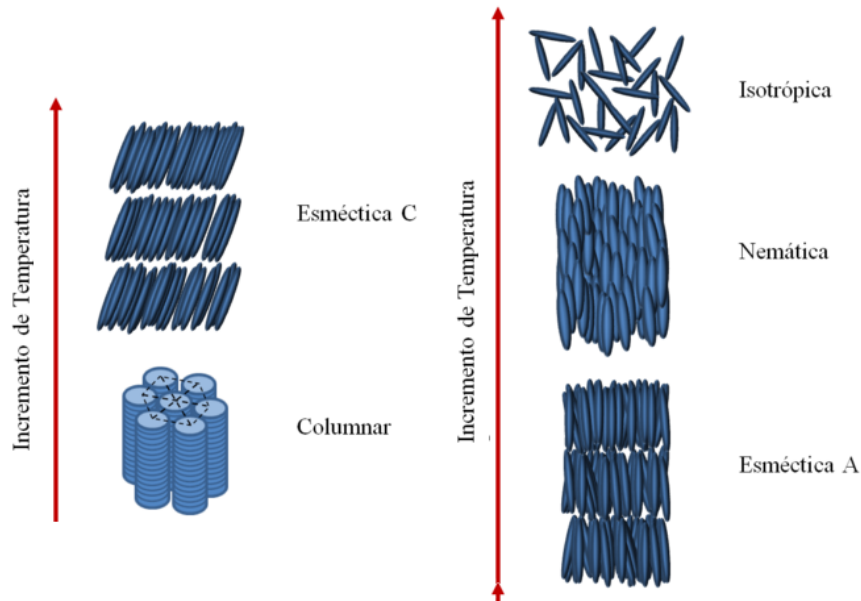


Figura 1.3: Cristales líquidos en un sistema compuesto de partículas en forma de discos.

Fase nemática uniaxial

Una de las mesofases más simples es la fase *nemática uniaxial*. En esta fase, todos los ejes de las partículas coloidales tienden a alinearse en una dirección específica mientras están sujetos a un proceso de difusión (Figura (1.4)). Esta dirección específica se conoce como *director* y se denota con el vector unitario \hat{n} [17]. Aunque las componentes de un cristal líquido pueden tener una gran variedad de formas, el sistema más sencillo con el que se puede estudiar esta fase es uno compuesto por rodillos duros; es decir, partículas que tienen forma cilíndrica, son muy largos

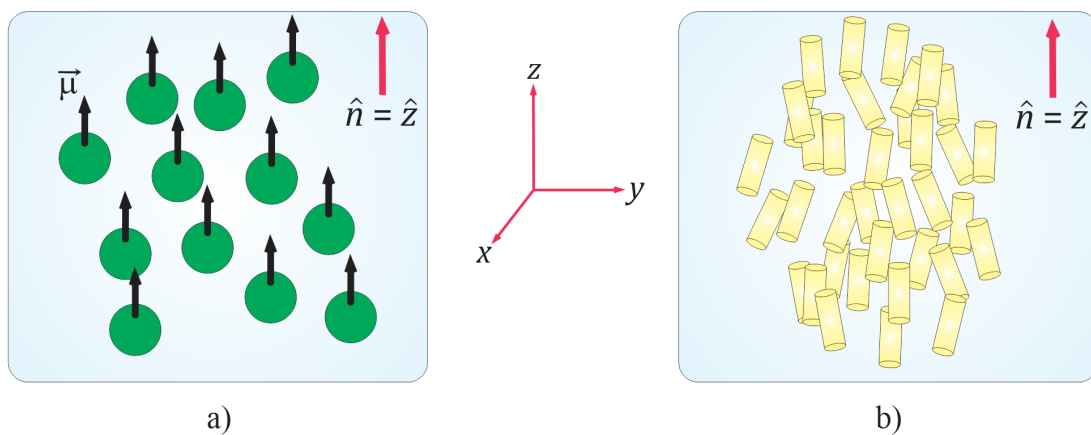


Figura 1.4: **Orden orientacional en la fase nemática uniaxial:** En ambos sistemas a) Coloide dipolar y b) Rodillos duros puede apreciarse un orden orientacional en la dirección $\hat{n} = \hat{z}$.

y no se deforman. Este sistema es similar al que se estudia en este trabajo dado que a ambos tipos de partículas (esferas con dipolo incrustado y rodillo, véase la Figura (1.4)) se les puede especificar una posición y una orientación; no obstante, difieren en la geometría y en el potencial de interacción. Análisis de sistemas coloidales compuestos por rodillos pueden encontrarse en las referencias [13, 7, 20].

La orientación del cilindro puede caracterizarse mediante el vector unitario \hat{u} que, en coordenadas cartesianas y en términos de los ángulos polares θ y ϕ , tiene las componentes

$$\begin{aligned} u_x &= \text{sen } \theta \cos \phi, \\ u_y &= \text{sen } \theta \text{sen } \phi, \\ u_z &= \cos \theta. \end{aligned}$$

Como \hat{n} está alineado respecto al eje z del marco de referencia (x, y, z) del laboratorio, θ representa el ángulo que forman el director y el vector de orientación de cada rodillo.

La distribución de probabilidades de la partícula se da mediante la *distribución orientacional* $p(\hat{u})$ (también llamada *función de densidad de probabilidad* o simplemente *pdf*, por sus siglas en inglés) $p(\hat{u}) = p(\theta, \phi)$. Cabe destacar que $p(\hat{u})$ no depende del ángulo azimutal ϕ puesto que todas las direcciones perpendiculares a la del director son equivalentes (simetría axial alrededor de \hat{n}). Además, para el caso de rodillos, $p(\theta) = p(\pi - \theta)$ ya que las direcciones \hat{n} y $-\hat{n}$ son equivalentes. La función de distribución tiene la forma ilustrada en la Figura (1.5). Como es de esperarse, los máximos se encuentran en $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ ya que una mayor cantidad de rodillos tiende a alinearse con valores alrededor de estos ángulos de inclinación y es mucho menos probable encontrar rodillos alineados con una dirección perpendicular a la del director. En el caso del sistema coloidal en relajación, la pdf solo tiene máximos alrededor de $\theta = 0$ a tiempos iniciales, conservando así su orientación original (gráficas de las Figuras (2.5) y 2.7) y (2.30) y (2.32)).

1.2.3. Parámetros de orden

El ordenamiento de las partículas coloidales del sistema puede caracterizarse mediante funciones conocidas como *parámetros de orden*. Para el tipo de sistemas que se analiza en esta investigación, estos pueden estar expresados en términos del ángulo de inclinación θ respecto al director que se ilustra en la Figura (1.6). Este se define como

$$\hat{u} \cdot \hat{n} = \cos \theta \tag{1.1}$$

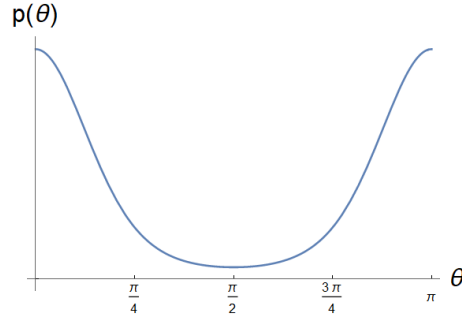


Figura 1.5: Función de distribución orientacional $P(\theta)$ para un sistema de rodillos duros en la fase nemática.

donde $\hat{u} = \vec{\mu}/|\vec{\mu}|$ es el vector unitario asociado a la inclinación de la partícula dipolar.

Los parámetros de orden son funciones monótonas crecientes desde un valor que toman en la fase isotrópica hacia otro en la fase nemática u ordenada. Aunque hay una multitud de funciones que satisfacen estas condiciones y, por tanto, puede usarse para este fin, el formalismo más popular es el de los promedios de los polinomios de Legendre (valor 0 en la fase isotrópica y 1 en la fase nemática) [3, 21]. Para el sistema estudiado en este trabajo, un parámetro de orden importante es

$$\begin{aligned} \langle P_2(\cos \theta) \rangle (t) &= \int d\hat{u} p(\theta, t) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ &= \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1) \end{aligned} \quad (1.2)$$

donde $P_2(\cos \theta)$ es el segundo polinomio de Legendre (a veces denotado con S), $d\hat{u} = \sin \theta d\theta d\phi$ es el diferencial de volumen asociado a los ángulos θ y ϕ , los corchetes $\langle \dots \rangle$ representan un promedio respecto a una pdf particular y la pdf depende del tiempo, de modo que el parámetro de orden también. Para $t = 0$, $\langle P_2(\cos \theta) \rangle = 1$, al igual que para el resto de los parámetros de orden, lo cual equivale a decir que las partículas están completamente alineadas. Para tiempos largos, cuando la distribución se vuelve completamente uniforme ($p(\theta)$ tiende a una constante C) y, entonces,

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle P_2(\cos \theta) \rangle (t) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^\pi d\theta \sin \theta p(\theta, t) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= k \int_{-1}^1 dx (3x^2 - 1) = 0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

donde k es una constante.

Como se verá más adelante, la importancia de los parámetros de orden radica en que las propiedades importantes que dan información sobre el proceso de relajación del sistema como el factor de estructura dinámico auto y el desplazamiento cuadrático medio rotacional están dados en términos de estos.

Tensor de parámetro de orden orientacional

Es posible definir más parámetros de orden. Por ejemplo, dado que $\cos \theta = \hat{u} \cdot \hat{n}$ (en la Ec. (1.2)) puede definirse el *parámetro de orden nemático* λ mediante notación tensorial como la contracción

$$\lambda = \langle \cos^2 \theta \rangle = \langle \hat{u} \hat{u} \rangle : \hat{n} \hat{n} \quad (1.4)$$

donde $:$ representa la contracción entre los productos diádicos $\hat{u} \hat{u}$ y $\hat{n} \hat{n}$. Por definición, el producto diádico de dos vectores N dimensionales \vec{a} y \vec{b} es el tensor de rango 2 de dimensión $N \times N$

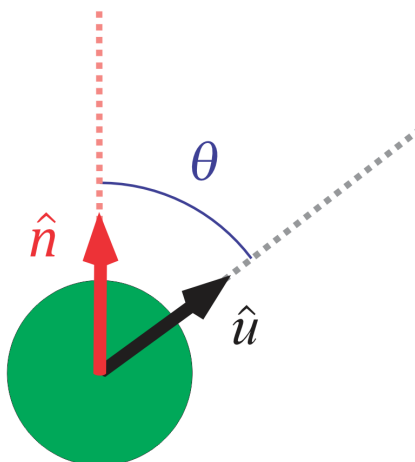


Figura 1.6: **Ángulo de inclinación θ** : Se muestra el ángulo θ definido como el ángulo que existe entre el vector director y el vector unitario \hat{u} que indica la orientación del sistema

$\vec{a}\vec{b} = (a_i b_j)$; mientras que la contracción “:” de dos tensores \mathbf{A} y \mathbf{B} de dimensión $N \times N$ es $\mathbf{A} : \mathbf{B} = \sum_{i,j=1}^N A_{ij} B_{ji}$ [7]. El parámetro de orden λ toma valores 1 en la fase nemática y $1/3$ en la fase isótropa.

También puede definirse el *tensor de parámetro de orden orientacional* o el *tensor nemático* \mathbf{S} como el promedio del producto diádico $\hat{u}\hat{u}$,

$$\mathbf{S} = \langle \hat{u}\hat{u} \rangle. \quad (1.5)$$

1.2.4. Tipos de transiciones de fase

Las transiciones de fase están asociadas con una alteración en el ordenamiento de los componentes de un sistema. Para el caso de las partículas coloidales que se tratan en este trabajo, se considera la *transición de fase nemática-isótropa* ilustrada en la Figura (1.7). En la fase nemática, las partículas se encuentran perfectamente alineadas con un campo eléctrico externo y, por tanto, ordenadas, pero al pasar a la fase isótropa se desordenan, recuperando de forma general su orientación aleatoria.

Basada inicialmente en los trabajos de Ehrenfest, la clasificación moderna de las transiciones de fase señala dos tipos: de primer y de segundo orden. La Figura (1.8) muestra esbozos de los llamados *diagramas de bifurcación* (gráficas de un parámetro de orden en el equilibrio termodinámico vs. parámetro de control) para una transición de segundo orden y una de primer orden [22].

Transiciones de primer orden

Comúnmente, las transiciones de primer orden están asociadas con una discontinuidad en la entropía S . Se considera que la entropía S_1 de la fase 1 es mayor que la entropía S_2 de la fase 2, así, la discontinuidad es $\Delta S = S_1 - S_2$. El calor latente L está dado por

$$L = T\Delta S \quad (1.6)$$

Durante dichas transiciones, el sistema absorbe o libera una cantidad fija de calor por unidad de volumen L mientras que la temperatura se mantiene constante a un valor T . Se dice que el sistema se encuentra en un *régimen de fase mixta* puesto que algunas partes del sistema han completado la transición, mientras que otras no. La transición líquido-sólido del agua (o líquido-sólido cristalino)

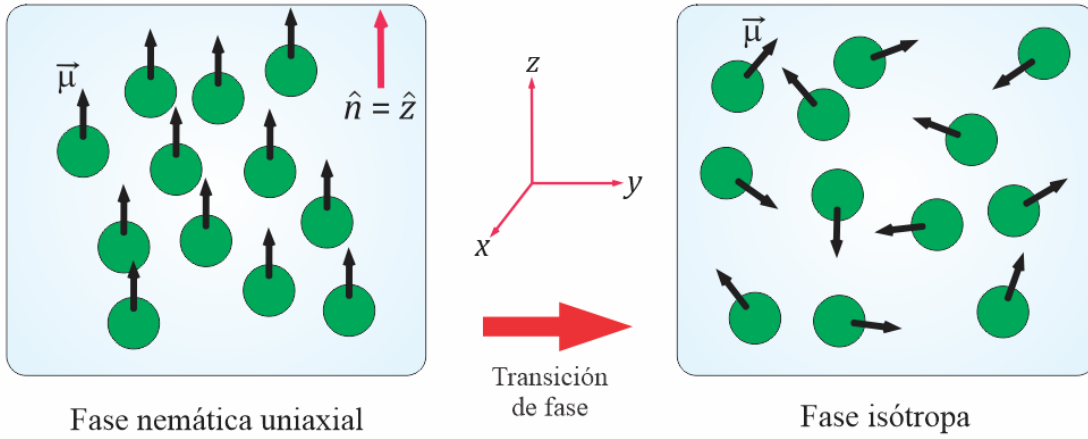


Figura 1.7: Transición de fase nemática-isótropa.

es un ejemplo de una transición de fase de primer orden. En este caso, la fase 1 corresponde al líquido y la fase 2, al sólido. Para fines prácticos, las transiciones de primer orden pueden asociarse con un salto discontinuo en el parámetro de orden en la gran mayoría de los casos [22, 23].

Además de las características ya mencionadas, las transiciones de primer orden pueden o no involucrar un *rompimiento de simetría*. Es decir, las cantidades que permanecen invariantes bajo cierta transformación en la fase original, ya no lo son en la nueva fase. Por ejemplo, en la transición líquido-sólido, la simetría traslacional del arreglo de moléculas de la fase de mayor temperatura (líquido) se rompe al haber un reordenamiento específico [24].

Transiciones de segundo orden

En las *transiciones de fase de segundo orden* no hay un calor latente asociado a la transición y la entropía es continua en el punto de transición T_C . De acuerdo con la clasificación original de Ehrenfest (que también es útil de forma práctica para la gran mayoría de los casos), el parámetro de orden crece o decrece de forma continua en este tipo de transiciones, razón por la cual también se les llama *transiciones continuas*. La condensación de Bose-Einstein es un ejemplo de este tipo de transición. En este caso, el parámetro de orden es el módulo de la función de onda $|\psi|$; $|\psi| = 0$ cuando $T > T_C$ (fase isótropa) y crece continuamente a medida que la temperatura T decrece por debajo de T_C .

En una transición de segundo orden siempre hay un *rompimiento de simetría* y un nuevo parámetro de orden aparece en la fase menos simétrica. Todas las transiciones de segundo orden en la curva de la densidad de energía libre y en las que se rompe una simetría pueden ser analizadas mediante la *teoría de campo medio de Landau*. Aunque esta teoría no describe correctamente todas las características de las transiciones de fase continuas, es un buen punto de partida para entenderlas [24].

Aunque, en el caso que se estudia en este trabajo, las gráficas de las Figuras (2.16) y (2.19) parecen indicar que no existe una transición de fase en el equilibrio ($t \rightarrow \infty$) dentro del rango de valores del parámetro de control $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$, solo un análisis de estabilidad lineal puede determinarlo formalmente [7]. La transición de fase que se analiza en este trabajo se realiza a tiempos cortos debido simplemente a la dinámica rotacional de las partículas.

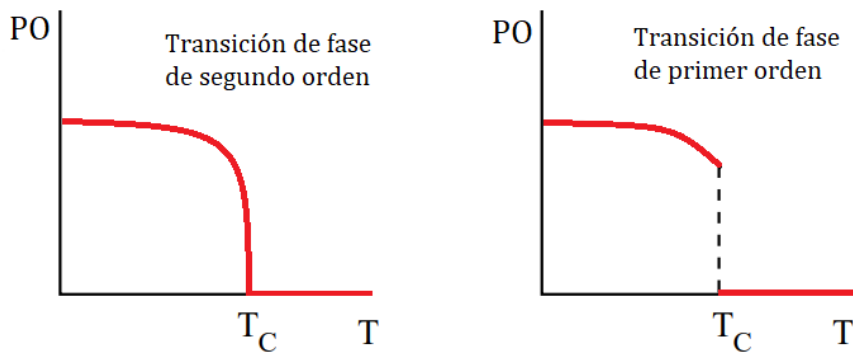


Figura 1.8: Tipos de transiciones de fase.

1.2.5. Procesos de relajación

En física, los procesos de relajación se refieren a la respuesta de un sistema a una perturbación externa, y su posterior retorno al equilibrio. Cuando un sistema es perturbado, se produce un cambio en su energía interna y este cambio se propaga a través del sistema en forma de fluctuaciones. Con el tiempo, estas fluctuaciones se disipan y el sistema regresa a su *estado de equilibrio*. El tiempo que tarda el sistema en volver al equilibrio se conoce como *tiempo de relajación* [1, 13]. En este trabajo, por ejemplo, la transición ilustrada en la Figura (1.7) es un proceso de relajación.

Los procesos de relajación juegan un papel de vital importancia en la formación de nuevas sustancias naturales y sintéticas con aplicaciones en áreas tan diversas como la electrónica, la industria farmacéutica y las ciencias de la Tierra. Uno de los ejemplos más conocidos y también uno de los más importantes pues es común en distintos tipos de materia condensada, es la elaboración del vidrio a partir de arena, cuya realización data de tiempos de los babilonios. Este proceso requiere de una transición donde el material pasa de un estado de equilibrio térmico del líquido al estado vítreo en un lapso determinado por la tasa de enfriamiento a partir de una temperatura T_C ; en otras palabras, el material pasa de un estado gomoso o viscoso a uno “duro” y relativamente quebradizo a medida que disminuye la temperatura. A pesar de tener unos 170 años de antigüedad, el problema sigue sin ser resuelto desde que, entre 1854 y 1866, Rudolf y Friedrich Kohlrausch publicaron sus estudios sobre la relajación en materiales vítreos [1].

En los sistemas coloidales, los procesos de relajación están relacionados con la dinámica de las partículas, específicamente al movimiento browniano, que se abordará en la siguiente sección. Cuando las partículas coloidales se mueven en el solvente, interactúan con este y entre sí a través de fuerzas estocásticas y fuerzas atractivas o repulsivas, respectivamente, que pueden dar lugar a procesos de relajación específicos. Estos procesos pueden ser tanto mecánicos, dieléctricos, magnéticos, etc. y tienen gran relevancia en las propiedades físicas y químicas de los sistemas coloidales. A la inversa, también pueden ser útiles para estudiar con más detalle las propiedades del sistema analizado [25, 26, 27, 28].

1.3. Movimiento browniano rotacional

Como se mencionó en la definición de los sistemas coloidales, las partículas coloidales realizan un movimiento browniano debido a los millones de colisiones con las moléculas del solvente. Dicho movimiento puede clasificarse en dos tipos: traslacional y rotacional. Una forma de estudiar estos

movimientos es usar las ecuaciones de Newton agregando una fuerza o una torca estocástica que cambie rápidamente para modelar las interacciones de la partícula con dichas moléculas. A este enfoque se le conoce como el *formalismo de Langevin*. En esta sección se analiza el movimiento browniano rotacional de una esfera.

Una ventaja particular de esta aproximación es que permite una clara distinción entre *escalas de tiempo* y es posible demostrar que las coordenadas de momento angular *se relajan* (es decir, sus fluctuaciones se vuelven despreciables) hacia el equilibrio térmico en un intervalo de tiempo en el que la orientación casi no cambia. Esto hace posible describir la estadística de los desplazamientos orientacionales sin involucrar la coordenada de momento.

Para dispersiones a *dilución infinita*, se considera el movimiento browniano de una partícula coloidal en el solvente.

1.3.1. La ecuación de Langevin

De forma análoga al caso traslacional [13], la partícula browniana experimenta dos tipos de interacción con las moléculas del solvente: 1. Una torca \vec{T} que varía rápidamente con el tiempo como resultado de los millones de colisiones de las moléculas del solvente (fluctuaciones del orden de 10^{-14} s). 2. Una torca de fricción proporcional a la velocidad angular $\vec{\Omega}$ de la partícula browniana con masa M y momento de inercia I , dada como

$$\vec{\Omega} = \hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \quad (1.7)$$

puesto que

$$\frac{d\hat{u}}{dt} = \vec{\Omega} \times \hat{u}. \quad (1.8)$$

Para velocidades relativamente pequeñas, esta torca de fricción es $\vec{T}_{\text{fr}} = -\gamma_r \vec{\Omega}$ donde el factor de proporcionalidad γ_r es el *coeficiente de fricción de Stokes* rotacional para el caso de una esfera,

$$\gamma_r = \pi\eta_0\sigma^3, \quad (1.9)$$

donde η_0 es la viscosidad del solvente y σ , el diámetro de la partícula browniana. Las ecuaciones de Newton para el movimiento rotacional de la partícula browniana son

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = -\gamma_r \vec{\Omega} + \vec{T}(t) \quad (1.10)$$

donde \vec{J} es el *momento angular* de la partícula, definido como

$$\vec{J} = \mathbf{I} \cdot \vec{\Omega} \quad (1.11)$$

donde \mathbf{I} es el llamado *tensor de inercia*. Para una esfera sólida cuya densidad de masa ρ' es constante, el tensor de inercia se calcula como

$$\mathbf{I} = \int d\vec{r}' \rho' [r'^2 \mathbf{I}_3 - \vec{r}' \vec{r}'] = \frac{1}{10} M \sigma^2 \mathbf{I}_3, \quad (1.12)$$

por lo que el momento angular es

$$\vec{J} = \frac{1}{10} M \sigma^2 \vec{\Omega} \quad (1.13)$$

A una ecuación del tipo (1.10) se le conoce como *ecuación de Langevin*. Eligiendo $t_0 = 0$, la solución de la Ec. (1.10) es

$$\vec{\Omega}(t) = \vec{\Omega}(0) \exp \left\{ -\frac{10\gamma_r}{M\sigma^2} t \right\} + \frac{10}{M\sigma^2} \int_0^t dt' \vec{T}(t') \exp \left\{ -\frac{10\gamma_r}{M\sigma^2} (t - t') \right\} \quad (1.14)$$

La torca estocástica \vec{T} satisface que su promedio de ensamble es

$$\langle \vec{T}(t) \rangle = \vec{0} \quad (1.15)$$

pues la interacción efectiva de la partícula browniana y las moléculas del solvente es, precisamente, \vec{T}_{fr} . Además, debido a la larga diferencia en escalas de tiempo, la torca estocástica es *delta correlacionada* [29]; es decir, satisface

$$\langle \vec{T}(t)\vec{T}(t') \rangle = \mathbf{G}_r \delta(t - t') \quad (1.16)$$

donde \mathbf{G}_r es una matriz constante de dimensión 3×3 llamada *intensidad de fluctuación rotacional*. En otras palabras, este tipo de correlación indica que el valor de \vec{T} en un tiempo t no está correlacionado con su valor en un tiempo diferente t' . Usando esta relación sobre la solución de la Ec. (1.14), se obtiene

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \vec{\Omega}(t)\vec{\Omega}(t) \rangle = \frac{10}{\gamma_r M \sigma^2} \mathbf{G}_r \quad (1.17)$$

Por otro lado, se demuestra que la energía cinética E_{kin} de un cuerpo rígido es

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} M v_c^2 + \frac{1}{2} \vec{\Omega} \cdot \mathbf{I} \cdot \vec{\Omega} \quad (1.18)$$

donde v_c denota la magnitud de la velocidad del centro de masa del cuerpo. El primer término a la derecha de E_{kin} es la energía cinética traslacional, mientras que el segundo es la energía cinética asociada a la rotación alrededor del centro de masa. Así, usando las Ecs. (1.11) y (1.13), se obtiene que la energía cinética rotacional $E_{\text{kin,r}}$ es

$$E_{\text{kin,r}}(t) = \frac{1}{20} M \sigma^2 \Omega^2(t) \quad (1.19)$$

Por el *teorema de equipartición* de la energía, $\langle E_{\text{kin,r}} \rangle = k_B T = 1/\beta$ dado que existen dos grados de libertad para la rotación. Luego

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \vec{\Omega}(t)\vec{\Omega}(t) \rangle = \frac{20}{\beta M \sigma^2} \mathbf{I}_3, \quad (1.20)$$

Comparando con la Ec. (1.17), se obtiene

$$\mathbf{G}_r = \frac{2\gamma_r}{\beta} \mathbf{I}_3, \quad (1.21)$$

ecuación conocida como el *teorema de fluctuación-disipación*, pues relaciona la fuerza de fluctuación \mathbf{G} con el coeficiente de fricción γ_r , el cual se usa para determinar la energía cinética disipada en forma de calor. Esto indica que mientras más grandes sean las *fluctuaciones* de la torca estocástica (caracterizadas por \mathbf{G}_r), la viscosidad del fluido (caracterizada por γ_r) debe ser mayor para amortiguarlas [29].

1.3.2. Desplazamiento cuadrático medio rotacional

La cantidad más simple que describe el movimiento rotacional de una partícula browniana es el *desplazamiento cuadrático medio rotacional* u *orientacional* $W_r(t)$,

$$W_r(t) = \langle |\hat{u}(t) - \hat{u}(t=0)|^2 \rangle = 2 [1 - \langle \hat{u}(t) \rangle \cdot \hat{u}(t=0)] \quad (1.22)$$

El promedio $\langle \hat{u}(t) \rangle$ puede ser calculado a través del formalismo de Langevin para escalas de tiempo en el régimen difusivo, cuando la partícula ha perdido la memoria de masa y momento de inercia, de modo que $d\vec{J}/dt = 0$ en la Ec. (1.10) [7]. A través de integración iterativa, se encuentra

$$\langle \hat{u}(\tau) \rangle_0 = \exp\{-2\tau\} \hat{u}(\tau = 0) \quad (1.23)$$

donde la etiqueta “0” se refiere a que se trata el caso de una sola partícula sin considerar sus interacciones con las demás partículas coloidales, $\tau = D_r t$ es un tiempo adimensional y D_r es el *coeficiente de difusión*, definido como

$$D_r = \frac{k_B T}{\gamma_r} \quad (1.24)$$

Se obtiene entonces que

$$W_{r,0}(\tau) = 2[1 - \exp\{-2\tau\}] \quad (1.25)$$

cuyo comportamiento se muestra en la Figura (2.13) y se analiza a detalle en el capítulo 2. Para tiempos cortos dentro del *régimen difusivo* ($\tau \ll 1$) (se verá más adelante) se puede hacer un desarrollo en serie, de modo que

$$W_{r,0}(\tau) = 4\tau, \quad \tau \ll 1 \quad (1.26)$$

Esta relación corresponde a la *difusión* de una partícula en dos dimensiones. Para explicar este resultado, se puede visualizar el movimiento browniano del vector de orientación \hat{u} como un punto (la punta del vector \hat{u}) que realiza desplazamientos aleatorios sobre la superficie de una esfera unitaria. Así, para tiempos cortos, los desplazamientos son tan pequeños que son equivalentes a la difusión sobre un plano bidimensional; la curvatura de la superficie se ve experimentada por \hat{u} a tiempos más largos y la Ec. (1.25) describe ese comportamiento más complejo (Figura (1.9)).

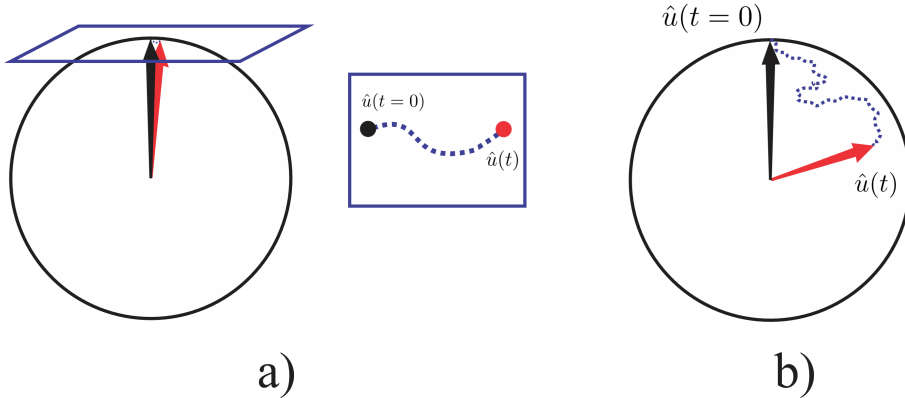


Figura 1.9: Difusión rotacional. a) A tiempos cortos, la difusión rotacional es equivalente a un punto en un plano bidimensional. b) Difusión rotacional visualizada como un punto sobre la esfera unitaria.

Es importante destacar que, en tiempos muy largos, el desplazamiento cuadrático medio orientacional W_r tiende a 2. Este valor representa un límite geométrico que indica que la difusión rotacional ha abarcado toda la superficie de la esfera. En otras palabras, es igualmente probable encontrar el vector \hat{u} en cualquier punto de la esfera (Figura (1.10)). Sin embargo, la presencia de interacciones en concentraciones más altas que las consideradas en este estudio pueden modificar este límite a valores menores a 2. Estudios adicionales han demostrado que la difusión rotacional puede quedar restringida en ciertas regiones de la esfera unitaria cuando las interacciones son relevantes [12].

Parámetros de orden

En el caso estudiado en este trabajo, $\hat{u}(\tau = 0) = \hat{z}$, de modo que, de la definición (1.22), se obtiene

$$W_r(\tau) = 2[1 - \langle u_3(\tau) \rangle] \quad (1.27)$$

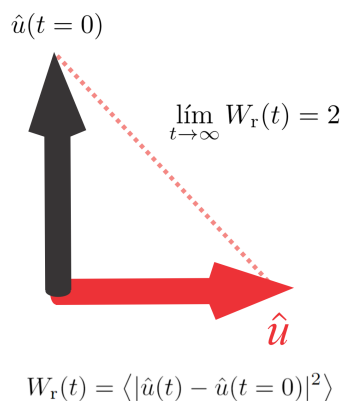


Figura 1.10: Límite geométrico.

donde u_3 es la tercera componente del vector unitario $u_3 = \cos \theta$. Esta definición es válida tanto para el caso sin interacciones como para un caso donde las interacciones con otras partículas coloidales tengan relevancia. Dado que el parámetro de orden $\langle P_1(\cos \theta) \rangle$ está relacionado con u_3 como

$$\langle P_1(\cos \theta) \rangle = \langle u_3 \rangle = \langle \cos \theta \rangle \quad (1.28)$$

también es posible calcular el desplazamiento cuadrático medio rotacional para el sistema sin interacciones de la Ec. (1.23) y el del caso con interacciones en un sistema diluido como

$$W_{r,0}(\tau) = 2 [1 - \langle P_1(\cos \theta) \rangle_0] = 2 [1 - \exp \{-2\tau\}] \quad (1.29)$$

$$W_r(\tau; \xi) = 2 [1 - \langle P_1(\cos \theta) \rangle] \quad (1.30)$$

donde

$$\langle P_1(\cos \theta) \rangle(\tau) = \exp \{-2\tau\} + \frac{\pi}{600\sqrt{21}} \xi \exp \{-18\tau\} [\exp \{16\tau\} - 1] \quad (1.31)$$

donde ξ es un parámetro de control adimensional definido en términos de las cantidades reducidas $\rho^* = \bar{\rho}\sigma^3$ y $\mu^{*2} = \beta\mu^2/\epsilon\sigma^3$,

$$\xi = \rho^* \mu^{*4} \quad (1.32)$$

El parámetro de orden para ambos casos es calculado en el Apéndice A.2 mediante el *formalismo de Smoluchowski* que se presenta en la sección (1.4).

1.3.3. Escalas de tiempo

Se le llama *escala de tiempo* al intervalo mínimo en el que puede realizarse un experimento o en el que una teoría es válida. Así, todos los promedios en el tiempo de las observables estudiadas se realizan en esta resolución de tiempo. Los dos tipos de movimiento browniano (traslacional y rotacional) de una partícula coloidal pueden dividirse en dos regímenes: el *régimen balístico* y el *régimen difusivo*. El primero está relacionado con la masa inercial de la partícula coloidal y obedece a las leyes de Newton de forma directa; mientras que el segundo está asociado con tiempos donde las partículas pierden memoria de su masa de forma efectiva pues la coordenada de momento se ha relajado. A continuación, se describen las escalas de tiempo considerando que cada régimen tiene las suyas [30].

Escalas de tiempo en el régimen balístico

- **Tiempo de colisión molecular** t_C ($\sim 10^{-13}$ s) o **tiempo del solvente**: Abarca las primeras colisiones de las moléculas del solvente entre ellas o con una partícula coloidal hasta el punto en que las coordenadas de momento de las moléculas se relajan. El tiempo t_C que este proceso tarda en suceder es, aproximadamente,

$$t_C \approx \frac{\sigma_{\text{mol}}}{\sqrt{\langle v^2 \rangle}} \approx \frac{\sigma_{\text{mol}}}{\sqrt{3m/\beta}} \quad (1.33)$$

donde m es la masa de una molécula del solvente y σ_{mol} , su radio molecular. Esto es del orden de $\sim 10^{-13}$ s o una frecuencia de $\sim 10^{13}\text{s}^{-1}$. Esta alta frecuencia indica que, en un tiempo $t \gg t_C$, la partícula interactúa con un fluido continuo, en lugar de una colección discreta de moléculas.

- **Tiempo de relajación de momento lineal** t_{MR} ($\sim 10^{-9}$ s): Se demuestra que el momento lineal \vec{p} se relaja en una escala de tiempo $t \gg M/\gamma_t$, donde γ_t es el coeficiente de fricción traslacional. Para una partícula con diámetro de 200nm y densidad de masa δ_m de 2g ml^{-1} en agua, se encuentra que $t_{\text{MR}} = 4.4 \times 10^{-9}\text{s}$.
- **Tiempo de relajación de momento angular** t_{AR} ($\sim 10^{-9}\text{s}$): Comprende el intervalo en que la partícula coloidal disipa todo su momento angular inicial $\vec{\Omega}(t=0)$. La solución (1.14) indica que la escala t_{AR} es

$$t_{\text{AR}} = \frac{I}{\gamma_r} = \frac{3}{10}t_{\text{MR}} \quad (1.34)$$

donde $I = \frac{1}{10}M\sigma^2$ es el momento de inercia de la partícula coloidal esférica. Para una partícula con las mismas propiedades, $t_{\text{AR}} = 1.3 \times 10^{-9}\text{s}$

Como puede verse, ambas escalas de relajación de momento son del mismo orden. La *escala de tiempo de Fokker-Planck* t_{FP} es la escala que le toma a una partícula coloidal relajar sus coordenadas de momento una vez transcurrido el tiempo del solvente. A partir de este tiempo es cuando la partícula “pierde *memoria* de su masa”.

- **Tiempo de decaimiento hidrodinámico** t_{HD} ($\sim 10^{-9}\text{s}$): Es el tiempo que el momento tarda en propagarse de una partícula a otra, a través de las ondas de corte generadas por el movimiento de la partícula. Se encuentra que este tiempo t_{HD} es del orden

$$t_{\text{HD}} \sim \frac{\delta_s}{\eta_0} R^2 \sim t_{\text{MR}} \quad (1.35)$$

donde R es la distancia entre las dos partículas y δ_s es la densidad de masa del solvente. En el agua, la velocidad del sonido es 1500m/s , así que le toma $\sim 10^{-9}\text{s}$ a una perturbación propagarse a una distancia de 100nm .

- **Escalas de tiempo de sedimentación** t_{SED} : Las escalas de tiempos cortos no pueden ser estudiadas mediante microscopía óptica, técnica útil para la fase difusiva. Sin embargo, es posible recurrir a la observación de las partículas bajo el efecto de la gravedad a medida que se sedimentan al fondo del recipiente. De esta manera, es posible medir su tiempo de relajación de momento. El tiempo de sedimentación t_{SED} es

$$t_{\text{SED}} = \frac{\sigma}{g} \frac{1}{t_{\text{MR}}^{\Delta}} \quad (1.36)$$

donde t_{MR}^{Δ} es el tiempo de relajación de momento para la masa flotante Δm de la partícula coloidal.

Escalas de tiempo en el régimen difusivo

- **Escala de tiempo difusiva o browniana** t_D ($t \gg t_{MR}$): En esta escala, la partícula coloidal pierde la memoria de su masa y el desplazamiento cuadrático medio traslacional adquiere el comportamiento lineal $W_t = 6D_t t$.
- **Tiempo de relajación configuracional** t_{CR} ($\sim 10^{-3}$ s): Abarca el tiempo necesario para que una partícula coloidal comience a realizar desplazamientos traslacionales comparables a su diámetro.
- **Tiempo de relajación rotacional** t_{RR} : Comprende el tiempo que le tarda a una partícula coloidal realizar un desplazamiento angular neto considerable en su orientación. Esta escala se encuentra en el orden

$$t_{RR} \sim \frac{1}{D_r} \sim \eta_0 \sigma^3 \beta, \quad (1.37)$$

- **Tiempo de colisión browniana** t_{BC} : Análogo a t_C , es el tiempo que abarca las primeras colisiones entre partículas coloidales. Se encuentra que

$$t_{BC} \sim \frac{t_{CR}}{\phi} \quad (1.38)$$

donde ϕ es la fracción de volumen de la esfera asociada a la relajación configuracional de la esfera que ocupan las partículas coloidales, $\phi = \rho(1/6)\pi\sigma^3$.

1.4. La ecuación de Smoluchowski

Como se menciona en la sección 1.2.2, la pdf necesaria para estudiar el sistema presentado en este trabajo depende de la orientación \hat{u} de una sola partícula y del tiempo t . Dado que la relajación rotacional es un proceso que ocurre fuera del equilibrio del sistema, es necesaria una ecuación de movimiento que describa la evolución temporal de esta pdf en la escala de tiempo del fenómeno (régimen difusivo). Esta ecuación se conoce como la *ecuación de Smoluchowski* y se deduce en esta sección.

De forma muy general, las ecuaciones de movimiento para las pdfs tienen la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{X}, t) = \hat{\mathcal{L}} p(\vec{X}, t) \quad (1.39)$$

donde $\hat{\mathcal{L}}$ es el *operador de evolución temporal*, que normalmente es un operador diferencial sobre las variables \vec{X} del espacio fase, que representan microestados particulares del sistema si se considera un ensamble de este. Es importante recordar que todas las pdfs deben satisfacer la *condición de normalización*,

$$\int_{\text{espacio fase}} d\vec{X} p(\vec{X}, t) = 1 \quad (1.40)$$

En el tiempo $t = 0$, se supone que el estado del sistema es \vec{X}_0 . Esto equivale a la condición inicial

$$p(\vec{X}, t = 0) = \delta(\vec{X} - \vec{X}_0) \quad (1.41)$$

donde δ es la distribución delta (de forma muy simplificada, una pdf con un pico de longitud infinita en \vec{X}_0 y cero en los demás valores de \vec{X}). La solución de la Ec. (1.39) es la pdf condicional

$$p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0) = \exp\{\hat{\mathcal{L}}(t - t_0)\} \delta(\vec{X} - \vec{X}_0) \quad (1.42)$$

donde el *operador exponencial* $\exp\{\hat{\mathcal{L}}(t - t_0)\}$ se define de manera análoga a la serie de Taylor de la función exponencial,

$$\exp\{\hat{\mathcal{L}}(t - t_0)\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(t - t_0)^n}{n!} \hat{\mathcal{L}}^n. \quad (1.43)$$

con $\hat{\mathcal{L}}^n = \underbrace{\hat{\mathcal{L}}\hat{\mathcal{L}}\cdots\hat{\mathcal{L}}}_{n \text{ veces}}$ para $n > 0$ y $\hat{\mathcal{L}}^0 = \hat{\mathcal{I}}$ es el operador identidad.

1.4.1. Ecuación de continuidad

El análisis que se presenta en esta subsección se basa en el realizado por J.K.G. Dhont y W.J. Briels en [7]. Primero, se considera un ensamble compuesto por \mathcal{N} réplicas con una partícula coloidal cuya orientación está caracterizada por el vector unitario \hat{u} y su posición, por el vector \vec{r} (Figura 1.11). Las variables termodinámicas fijas de cada réplica son: el número de partículas $N = 1$, el volumen V y la temperatura T ; así que todas las réplicas conforman un ensamble canónico (N, V, T) . Cada microestado en un instante t estará dado por la dupla $\vec{X} = (\vec{r}, \hat{u})$, asociada a su vez a un punto del espacio fase, de modo que la evolución de cada réplica puede verse como una trayectoria en dicho espacio.

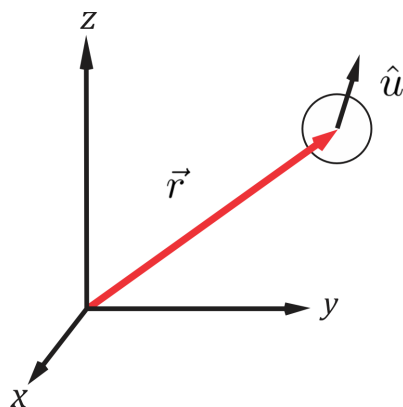


Figura 1.11: Partícula coloidal con posición \vec{r} y orientación \hat{u}

Dado que tanto \vec{r} como \hat{u} cambian en el tiempo de forma aleatoria debido a sus interacciones con el solvente, \vec{X} es una variable estocástica. Es notable que cada réplica tiene asociado un punto en \mathbb{R}^3 y otro en una esfera unitaria en \mathbb{R}^3 (Figura 1.12).

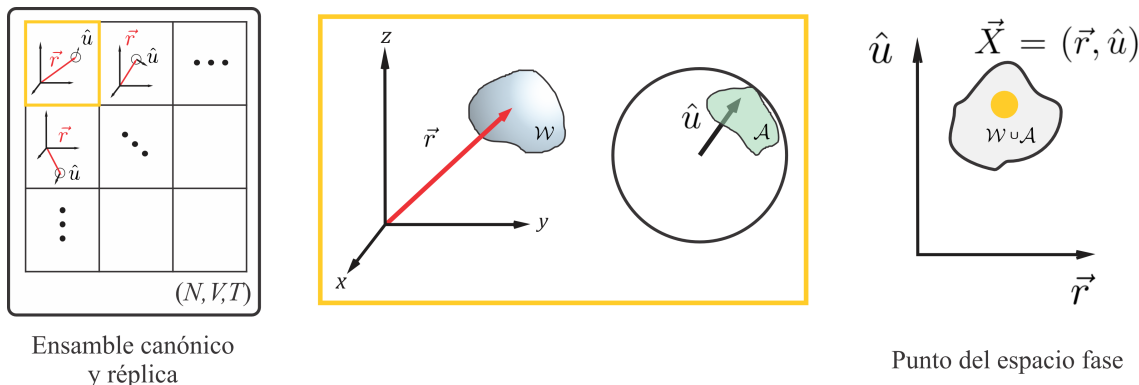


Figura 1.12: Microestado asociado a un punto del espacio fase.

Se considera que \mathcal{W} es un volumen arbitrario en el primer espacio y \mathcal{A} , un área de la de la superficie esférica. La probabilidad de encontrar a una partícula en microestados alrededor de \vec{X} está relacionada con la cantidad de puntos dentro de \mathcal{W} y sobre \mathcal{A} . Esta cantidad será medida con la función $N_X(t)$, proporcional a la pdf $p(\vec{r}, \hat{u}, t)$ mediante la relación

$$N_X(t) = \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} p(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (1.44)$$

donde $d\vec{r}$ representa el elemento de volumen en \mathbb{R}^3 alrededor de \vec{r} y $d\hat{u}$, un elemento infinitesimal de área en la esfera unitaria (por ejemplo, en coordenadas esféricas tiene la magnitud $\sin\theta d\theta d\phi$). Como \mathcal{W} y \mathcal{A} son fijas, se tiene que la variación de puntos contenidos en el “hipervolumen” $\mathcal{W} \cup \mathcal{A}$ es

$$\frac{dN_X(t)}{dt} = \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \frac{\partial p(\vec{r}, \hat{u}, t)}{\partial t} \quad (1.45)$$

Dado que no hay fuentes ni sumideros de puntos en el espacio fase, dN_X/dt depende exclusivamente del “flujo de puntos” a través de las fronteras conformadas por la superficie $\partial\mathcal{W}$ y la curva $\partial\mathcal{A}$. Se calcula primero el flujo a través de $\partial\mathcal{W}$. La única componente de la velocidad $\vec{v} = d\vec{r}/dt$ del centro de masa de la partícula que contribuye al flujo es perpendicular a $\partial\mathcal{W}$ y está relacionada con su vector normal \hat{n} mediante el producto interno $\vec{v} \cdot \hat{n} = \vec{v}_{\perp}$. Naturalmente, se elige que la dirección de \hat{n} apunte hacia afuera de $\partial\mathcal{W}$ (Figura 1.13). Luego, la contribución $dN_{\mathcal{W}}/dt$ a través de esta superficie es la integral de esta componente multiplicada por $p(\vec{r}, \hat{u}, t)$ sobre toda la frontera $\partial\mathcal{W}$; esto es

$$\frac{dN_{\mathcal{W}}(t)}{dt} = - \oint_{\partial\mathcal{W}} dS \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} [(\vec{v} \cdot \hat{n}) p(\vec{r}, \hat{u}, t)] \quad (1.46)$$

El signo negativo viene del hecho de que si $\vec{v} \cdot \hat{n} > 0$, entonces \vec{v} también apunta hacia afuera de la superficie y el número de puntos en \mathcal{W} disminuye ($dN_{\mathcal{W}}/dt < 0$) y viceversa. Usando el elemento de superficie $d\vec{S} = dS\hat{n}$, se puede reescribir esta expresión como

$$\frac{dN_{\mathcal{W}}(t)}{dt} = - \oint_{\partial\mathcal{W}} d\vec{S} \cdot \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} [\vec{v} p(\vec{r}, \hat{u}, t)] \quad (1.47)$$

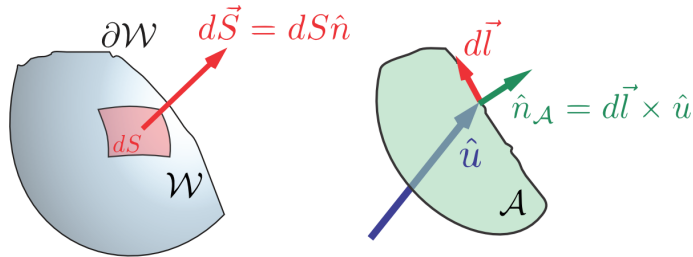


Figura 1.13: Diagrama ilustrativo.

Usando el teorema integral de Gauss, se obtiene

$$\frac{dN_{\mathcal{W}}(t)}{dt} = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \nabla \cdot [\vec{v} p(\vec{r}, \hat{u}, t)] \quad (1.48)$$

Esta es la contribución del flujo a través de $\partial\mathcal{W}$. Ahora se calcula la contribución del flujo de puntos a través de la curva $\partial\mathcal{A}$ orientada positiva. Sea $d\vec{l}$ el vector infinitesimal tangente a la curva $\partial\mathcal{A}$. Como \hat{u} es un vector perpendicular a la esfera unitaria y, por lo tanto, al área \mathcal{A} , el vector normal

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO
1.4. LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

que apunta hacia afuera del parche delimitado por $\partial\mathcal{A}$ es $\hat{n}_{\mathcal{A}} = d\vec{l} \times \hat{u}$ (Figura 1.13). Como el vector \hat{u} cambia con el tiempo, se puede definir la velocidad $\vec{v}_{\hat{u}} = d\hat{u}/dt$ para determinar el flujo a través de $\partial\mathcal{A}$. La componente de $\vec{v}_{\hat{u}}$ normal a esta curva es la proyección $\hat{n}_{\partial\mathcal{A}} \cdot \vec{v}_{\hat{u}} = (d\vec{l} \times \hat{u}) \cdot d\hat{u}/dt$. Se integra alrededor de $\partial\mathcal{A}$ para obtener $dN_{\mathcal{A}}/dt$ usando que $\hat{n}_{\partial\mathcal{A}} \cdot \vec{v}_{\hat{u}} = d\vec{l} \cdot (\hat{u} \times d\hat{u}/dt)$; se tiene que

$$\frac{dN_{\mathcal{A}}(t)}{dt} = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \oint_{\partial\mathcal{A}} d\vec{l} \cdot \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right) p(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (1.49)$$

Considerando el diferencial de superficie $d\vec{S} = d\hat{u} \hat{u} = \sin\theta d\theta d\phi \hat{u}$ de \mathcal{A} y aplicando el teorema de Stokes, se obtiene

$$\frac{dN_{\mathcal{A}}(t)}{dt} = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \hat{u} \cdot \left[\nabla_{\hat{u}} \times \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right) p(\vec{r}, \hat{u}, t) \right] \quad (1.50)$$

donde $\nabla_{\hat{u}}$ es el gradiente con respecto a las coordenadas cartesianas de \hat{u} . La velocidad angular $\vec{\Omega}$ de la partícula coloidal está dada por la Ec. (1.7),

$$\vec{\Omega} = \hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt}$$

Usando, además que $\hat{u} \cdot \nabla_{\hat{u}} \times \vec{F} = (\hat{u} \times \nabla_{\hat{u}}) \cdot \vec{F}$, la Ec. (1.50) se vuelve

$$\frac{dN_{\mathcal{A}}(t)}{dt} = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} (\hat{u} \times \nabla_{\hat{u}}) \cdot \left[\vec{\Omega} p(\vec{r}, \hat{u}, t) \right] \quad (1.51)$$

Combinando las Ecs. (1.48) y (1.51), obtenemos el flujo de puntos total a través de \mathcal{W} y \mathcal{A}

$$\begin{aligned} \frac{dN_X(t)}{dt} &= \frac{dN_{\mathcal{W}}(t)}{dt} + \frac{dN_{\mathcal{A}}(t)}{dt} \\ &= - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \nabla \cdot [\vec{v} p(\vec{r}, \hat{u}, t)] - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \hat{\mathcal{R}} \cdot \left[\vec{\Omega} p(\vec{r}, \hat{u}, t) \right] \end{aligned} \quad (1.52)$$

donde se define el *operador de rotación* $\hat{\mathcal{R}}$ como

$$\hat{\mathcal{R}}(\dots) = \hat{u} \times \nabla_{\hat{u}}(\dots) \quad (1.53)$$

La diferenciación respecto a \hat{u} debe ser tomada respecto a longitud de \hat{u} constante, no obstante, el producto cruz elimina la componente de $\nabla_{\hat{u}}$ a lo largo de \hat{u} . Luego, la diferenciación de $\hat{\mathcal{R}}$ puede realizarse respecto a las simples coordenadas cartesianas (x, y, z) .

Uniendo la Ec. (1.45) con la Ec. (1.52) y reordenando, se tiene

$$\int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} p(\vec{r}, \hat{u}, t) + \nabla \cdot [\vec{v} p(\vec{r}, \hat{u}, t)] + \hat{\mathcal{R}} \cdot \left[\vec{\Omega} p(\vec{r}, \hat{u}, t) \right] \right\} = 0 \quad (1.54)$$

Dado que el volumen \mathcal{W} y el área \mathcal{A} son arbitrarios, el integrando es cero. Por lo tanto, se obtiene la *ecuación de continuidad* o *de movimiento* para la pdf,

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{r}, \hat{u}, t) = -\nabla \cdot [\vec{v} p(\vec{r}, \hat{u}, t)] - \hat{\mathcal{R}} \cdot \left[\vec{\Omega} p(\vec{r}, \hat{u}, t) \right] \quad (1.55)$$

Para réplicas con un número N arbitrario de partículas, en lugar de que los puntos en el espacio fase sean determinados por \vec{r} y \hat{u} , lo son por el conjunto de coordenadas

$$\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{u}_1, \hat{u}_2, \dots, \hat{u}_N\} \quad (1.56)$$

donde \vec{r}_j y \hat{u}_j es la posición y la orientación de la j -ésima partícula, respectivamente.

La ecuación de movimiento para la pdf en este espacio de $6N$ posiciones es la suma de la contribución traslacional y rotacional de cada partícula [7]:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{u}_1, \hat{u}_2, \dots, \hat{u}_N) = - \sum_{j=1}^N \left\{ \nabla_j \cdot [\vec{v}_j p] + \hat{\mathcal{R}}_j \cdot [\vec{\Omega}_j p] \right\} \quad (1.57)$$

donde se ha omitido indicar la dependencia explícita de la pdf de las coordenadas del espacio fase al lado derecho de la ecuación y se define $\hat{\mathcal{R}}_j(\dots) = \hat{u}_j \times \nabla_{\hat{u}_j}(\dots)$. Volviendo a lo que se mencionaba al comienzo de la sección, el operador de evolución temporal en este caso es

$$\hat{\mathcal{L}}(\dots) = - \sum_{j=1}^N \left\{ \nabla_j \cdot [\vec{v}_j(\dots)] + \hat{\mathcal{R}}_j \cdot [\vec{\Omega}_j(\dots)] \right\} \quad (1.58)$$

por lo que se puede escribir la Ec. (1.57) de la forma compacta (1.39).

1.4.2. Ecuación de Smoluchowski para un sistema de N partículas

La ecuación de continuidad (1.57) es un resultado exacto dado que expresa la conservación de una medida del número de partículas. A continuación, se usarán aproximaciones importantes para llegar a la ecuación de Smoluchowski: En la escala de tiempo browniana, las velocidades traslacionales \vec{v}_j y angulares $\vec{\Omega}_j$ son funciones de las coordenadas de posición y orientación debido a que las fuerzas y las torcas están en equilibrio. Hay tres pares de fuerzas y torcas que actúan sobre cada partícula: 1. La *fuerza hidrodinámica* \vec{F}_j^h y la torca \vec{T}_j^h que el solvente ejerce sobre cada partícula browniana. 2. La *fuerza de interacción directa* \vec{F}_j^I y la torca \vec{T}_j^I . 3. La *fuerza browniana* \vec{F}_j^{Br} y la torca \vec{T}_j^{Br} , propias de la escala de tiempo difusiva. Para cada partícula se cumple

$$\begin{aligned} \vec{0} &= \vec{F}_j^h + \vec{F}_j^I + \vec{F}_j^{Br} \\ \vec{0} &= \vec{\tau}_j^h + \vec{\tau}_j^I + \vec{\tau}_j^{Br} \end{aligned} \quad (1.59)$$

La fuerza directa es

$$\vec{F}_j^I = -\nabla_j \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \hat{u}_1, \dots, \hat{u}_N) \quad (1.60)$$

donde Φ es la energía potencial total del sistema de N partículas. La torca directa es

$$\vec{T}_j^I = -\hat{\mathcal{R}}_j \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \hat{u}_1, \dots, \hat{u}_N) \quad (1.61)$$

Sin tomar en cuenta las interacciones hidrodinámicas en el sistema que se trata en este trabajo, las fuerzas y torcas hidrodinámicas no son más que las fuerzas de fricción de una esfera en el solvente. Esta fuerza de fricción es

$$\vec{F}_j^h = -\gamma_t \vec{v}_j = -(\beta D_t)^{-1} \vec{v}_j, \quad (1.62)$$

donde γ_t es el *coeficiente de fricción traslacional* para la j -ésima esfera trasladándose en el solvente, tal y como se describe en la subsección (1.3.1). La torca hidrodinámica no es más que

$$\vec{T}_j^h = -\gamma_r \vec{\Omega}_j = -(\beta D_r)^{-1} \vec{\Omega}_j \quad (1.63)$$

donde γ_r es el *coeficiente de fricción rotacional* para la j -ésima esfera girando en el solvente. Se define el *coeficiente de difusión traslacional* D_t y el *coeficiente de difusión rotacional* D_r como

$$\begin{aligned} D_t &= \frac{k_B T}{\gamma_t} = (\beta \gamma_t)^{-1} \\ D_r &= \frac{k_B T}{\gamma_r} = (\beta \gamma_r)^{-1} \end{aligned} \quad (1.64)$$

Usando las Ecs (1.60-1.63) sobre la Ec. (1.59), se obtiene

$$\begin{aligned} \vec{v}_j &= D_t \beta (\vec{F}_j^{Br} - \nabla_j \Phi) \\ \vec{\Omega}_j &= D_r \beta (\vec{T}_j^{Br} - \hat{\mathcal{R}}_j \Phi) \end{aligned} \quad (1.65)$$

Sustituyendo en (1.57), se llega a la ecuación

$$\frac{\partial p}{\partial t} = - \sum_{j=1}^N \left\{ \nabla_j \cdot \left[(D_t \beta (\vec{F}_j^{\text{Br}} - \nabla_j \Phi)) p \right] + \hat{\mathcal{R}}_j \cdot \left[(D_r \beta (\vec{T}_j^{\text{Br}} - \hat{\mathcal{R}}_j \Phi)) p \right] \right\} \quad (1.66)$$

La fuerza y torca browniana se encuentran mediante la condición de equilibrio $t \rightarrow \infty$, $\partial p / \partial t \rightarrow 0$. En este caso, $\vec{F}_j^{\text{Br}} = \nabla_j \Phi$, $\vec{T}_j^{\text{Br}} = \hat{\mathcal{R}}_j \Phi$ y $p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{u}_1, \hat{u}_2, \dots, \hat{u}_N) = \exp \{-\beta \Phi\} / Q(N, \Phi, T)$ donde Q es la *función de partición del ensamble canónico*, dada como

$$Q(N, \Phi, T) = \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N \oint d\hat{u}_1 \cdots \oint d\hat{u}_N \exp \{-\beta \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \hat{u}_1, \dots, \hat{u}_N)\} \quad (1.67)$$

De esta manera, se puede escribir

$$\begin{aligned} \vec{F}_j^{\text{Br}} &= -\beta^{-1} \nabla_j \ln p = -(\beta p)^{-1} \nabla_j p \\ \vec{T}_j^{\text{Br}} &= -\beta^{-1} \hat{\mathcal{R}}_j \ln p = -(\beta p)^{-1} \hat{\mathcal{R}}_j p \end{aligned} \quad (1.68)$$

Finalmente, sustituyendo estas expresiones en la Ec. (1.66), se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \hat{u}_1, \dots, \hat{u}_N, t) = \sum_{j=1}^N \left\{ D_t \nabla_j \cdot \left[\nabla_j p + \beta p \nabla_j \Phi \right] + D_r \hat{\mathcal{R}}_j \cdot \left[\hat{\mathcal{R}}_j p + \beta p \hat{\mathcal{R}}_j \Phi \right] \right\} \quad (1.69)$$

Esta es la *ecuación de Smoluchowski* para N esferas rígidas con orientaciones $\{\hat{u}_i\}_{i=1}^N$ y posiciones $\{\vec{r}_i\}_{i=1}^N$.

1.4.3. Ecuación de Smoluchowski de un sistema diluido

Dado que se estudiará la orientación de una sola partícula coloidal con respecto a la interacción con las otras $N - 1$ partículas idénticas y con el solvente, es conveniente deshacerse de las coordenadas que no son relevantes para el problema para trabajar con la pdf reducida $p(\hat{u}_1, t)$. De acuerdo con los teoremas de Gauss y Stokes, esto resulta en,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p(\hat{u}_1, t) &= D_r \hat{\mathcal{R}}^2 p(\hat{u}_1, t) \\ &+ D_r \beta \hat{\mathcal{R}} \cdot \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N \oint d\hat{u}_2 \cdots \int d\vec{r}_N \oint d\hat{u}_N \left[\hat{\mathcal{R}} \Phi \right] p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{u}_1, \hat{u}_2, \dots, \hat{u}_N, t) \end{aligned} \quad (1.70)$$

donde se ha asumido que la energía potencial es aditiva a pares,

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \hat{u}_1, \dots, \hat{u}_N) = \sum_{\substack{i,j=1, \\ i < j}} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j, \hat{u}_i, \hat{u}_j). \quad (1.71)$$

Para partículas coloidales monodispersas, la ecuación se reduce a

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p(\hat{u}_1, t) &= D_r \hat{\mathcal{R}}^2 p(\hat{u}_1, t) \\ &+ (N - 1) D_r \beta \hat{\mathcal{R}} \cdot \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \oint d\hat{u}_2 \left[\hat{\mathcal{R}} V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \right] p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2, t) \end{aligned} \quad (1.72)$$

Considerando que la escala de tiempo de la relajación posicional es mucho más pequeña que la de la relajación rotacional para partículas coloidales interactuantes, esto implica que las coordenadas de posición siempre están en equilibrio durante los cambios en la orientación del coloide. De esta

manera, la pdf condicional $p(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \hat{u}_1, \hat{u}_2 | t)$ para las posiciones de dos partículas coloidales en el tiempo t dadas sus orientaciones no es más que la pdf del equilibrio. Es decir,

$$\begin{aligned} p(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \hat{u}_1, \hat{u}_2 | t) &= \frac{\exp\{-\beta V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2)\}}{V \int d\vec{r} \exp\{-\beta V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)\}} \\ &= \frac{\exp\{-\beta V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2)\}}{V \int d\vec{r} [\exp\{-\beta V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)\} - 1] + V^2} \end{aligned} \quad (1.73)$$

donde debe hacerse la distinción entre el volumen V y el potencial de interacción a pares $V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)$. La integral en el denominador es del orden de $4\pi R_V^3/3$, donde R_V es el rango del potencial de interacción a pares. Para V grande, el sistema se encuentra muy *diluido* y la expresión de arriba se reduce a

$$p(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \hat{u}_1, \hat{u}_2 | t) = \frac{1}{V^2} \exp\{-\beta V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)\} \quad (1.74)$$

De esta manera, la pdf $p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2, t) = p(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \hat{u}_1, \hat{u}_2 | t)p(\hat{u}_1, \hat{u}_2, t)$ es

$$p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2, t) = \frac{1}{V^2} \exp\{-\beta V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)\} p(\hat{u}_1, \hat{u}_2, t) \quad (1.75)$$

Sustituyendo esta ecuación en la Ec. (1.72) se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial \tau} p(\hat{u}_1, \tau) = \hat{\mathcal{R}}^2 p(\hat{u}_1, \tau) - \bar{\rho} \beta \hat{\mathcal{R}} p_0(\hat{u}_1, \tau) \cdot \oint d\hat{u}_2 \vec{T}_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2) p_0(\hat{u}_2, \tau) \quad (1.76)$$

donde se considera el tiempo adimensional $\tau = D_r t$ y

$$\bar{\rho} \vec{T}_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = -\bar{\rho} \int d\vec{r} \left[\hat{\mathcal{R}} V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \right] \exp\{-\beta V(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)\} \quad (1.77)$$

es la torca de sobre la partícula 1, promediada sobre las coordenadas de posición de las demás partículas con respecto a la exponencial de Boltzmann. A partir de la solución de esta ecuación para el caso del sistema coloidal dipolar esférico diluido, obtenida en el Apéndice (A.1.2), se calcularon las propiedades relevantes mostradas en el Capítulo 2. A partir de los parámetros de control definidos en este capítulo, se considera que el sistema está diluido dentro de rangos $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y una magnitud de momento dipolar fija $\mu^* \leq 2$ (menos de 1.03 Debyes aproximadamente).

1.5. Potenciales de interacción

Dos partículas coloidales dipolares interactúan entre sí mediante fuerzas de Coulomb debidas a las cargas eléctricas de sus dipolos puntuales. Además, las interacciones dipolares pueden ser atractivas o repulsivas, dependiendo de las orientaciones relativas de ambas partículas. El potencial de interacción dipolo-dipolo tiene la ventaja de poder ser escrito como una serie de productos de armónicos esféricos, lo cual facilita relativamente los cálculos debido a que las derivadas e integrales de estas funciones son bien conocidas.

1.5.1. Expansión del potencial en armónicos esféricos

La energía de interacción a pares V entre las partículas dipolares debe ser invariante bajo rotaciones alrededor del eje que pasa por sus centros de masa en un marco de referencia (x, y, z) . Además, debe ser invariante bajo rotaciones dentro del marco de referencia (x_i, y_i, z_i) de cada partícula, considerando que el eje z_i indica la orientación de la i -ésima partícula. Gracias a esta simetría, es posible expresar el potencial de interacción a pares de partículas multipolares

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO
1.5. POTENCIALES DE INTERACCIÓN

como una serie de productos de armónicos esféricos, que conforman una base ortogonal para las funciones invariantes bajo rotación [31]. Esta expansión se escribe como

$$V_{\text{MP}}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \sum_{l_1 l_2 l} \sum_{m_1 m_2 m} u(r; l_1 l_2 l) C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m) Y_{l_1 m_1}^1 Y_{l_2 m_2}^2 Y_{l m}^{*r} \quad (1.78)$$

donde $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ es el vector que caracteriza la distancia $|r|$ y la orientación de la separación entre un par de partículas, \hat{u}_r es el vector unitario con la orientación de \vec{r} , \hat{u}_1 y \hat{u}_2 son los vectores que indican la orientación de las partículas 1 y 2, respectivamente, $u(r; l_1 l_2 l)$ son los coeficientes de expansión multipolar, $C(l_1 l_2 l; m_1 m_2 m)$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan y $Y_{lm}^i = Y_{lm}(\hat{u}_i)$ es un armónico esférico evaluado en la orientación del vector unitario \hat{u}_i , mientras que $Y_{lm}^r = Y_{lm}(\hat{u}_r)$ está evaluado en la orientación $\hat{u}_r = \vec{r}/|\vec{r}|$. La etiqueta “MP” indica que cada partícula contiene un multipolo (dipolo, cuadrupolo, etc.) en su centro de masa.

Dado que el sistema se encuentra diluido, el caso estudiado en este trabajo solo involucra la *interacción dipolo-dipolo*, para la cual $l_1 = 1$, $l_2 = 1$ y $l = l_1 + l_2 = 2$ y la *interacción de esfera dura*. De esta manera, la Ec. (1.78) se reduce a

$$V_{\text{DD}}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \sum_{m_1 m_2 m} u(r; 112) C(112; m_1 m_2 m) Y_{1 m_1}^1 Y_{1 m_2}^2 Y_{2 m}^{*r} \quad (1.79)$$

donde $m_1 = -1, 0, 1$, $m_2 = -1, 0, 1$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$ y el coeficiente de expansión multipolar es

$$u(r; 112) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\frac{1}{4\pi\epsilon} \left(4\pi\sqrt{\frac{8\pi}{15}} \right) \frac{\mu^2}{r^3} & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (1.80)$$

donde σ es el diámetro de la partícula coloidal y ϵ es la permitividad eléctrica del solvente. La interacción de esfera dura es $u \rightarrow \infty$ cuando $r < \sigma$.

Cuando las partículas tienen las orientaciones $\theta_1 = \theta_2 = \theta_r = \pi/2$ y $\phi_1 = \phi_2 = \phi_r = 0$ (ver Figura 1.14), la expresión de la Ec. (1.79) se reduce a

$$V_{\text{DD}}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\frac{2\mu^2}{4\pi\epsilon r^3} & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (1.81)$$

En la Figura (1.15) se muestra la gráfica de este potencial de interacción para partículas coloidales dipolares con un diámetro de $\sigma = 1\mu\text{m}$ en agua a temperatura ambiente ($\epsilon = 80\epsilon_0$, $T = 300\text{K}$) y momento dipolar reducido $\mu^* = 2$. Se observa que la energía tiende asintóticamente a un valor máximo a medida que las partículas se separan más allá de la distancia mínima permitida entre partículas, $r = \sigma$. Este comportamiento indica una interacción atractiva entre ambas partículas coloidales. A distancias mayores a 5.848 diámetros, lo cual corresponde a la distancia promedio entre partículas a una concentración de $\rho^* = 0.005$, la energía de interacción representa menos del 0.5% de la energía térmica a esa temperatura ($\beta^{-1} = 25.8\text{meV}$); por otra parte, a distancias mayores a 1.494 diámetros, lo cual corresponde a la distancia promedio entre partículas a una concentración de $\rho^* = 0.3$, la energía de interacción representa menos del 19.1%. Por lo tanto, en el rango de concentraciones $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^* = 2$, la energía térmica domina en gran medida el comportamiento del sistema en comparación con la energía de interacción dipolo-dipolo. La energía a 1.494 diámetros representa un 30% de la energía mínima alcanzada a la separación mínima permitida de 1 diámetro (63.6% de β^{-1}). La recta vertical en este punto representa la condición del potencial de esfera dura, donde la barrera de potencial es infinita. Para una magnitud 10 veces más pequeña $\mu^{*2} = 0.4$ los valores del potencial son 100 veces menores.

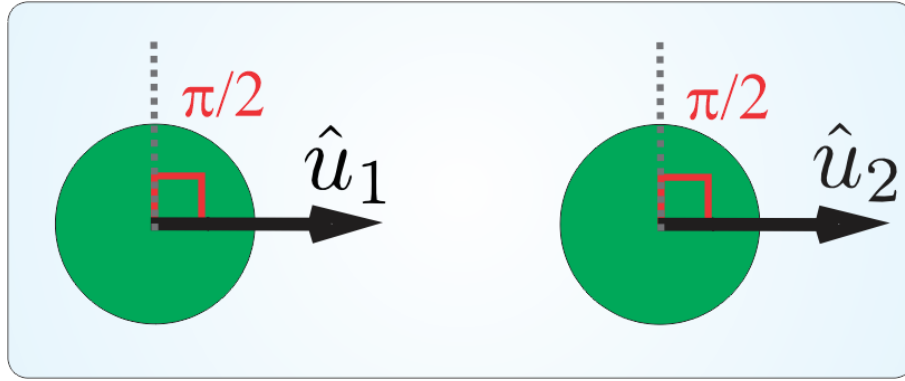


Figura 1.14: Dos partículas coloidales dipolares con orientaciones $\theta_1 = \theta_2 = \theta_r = \pi/2$ y $\phi_1 = \phi_2 = \phi_r = 0$.

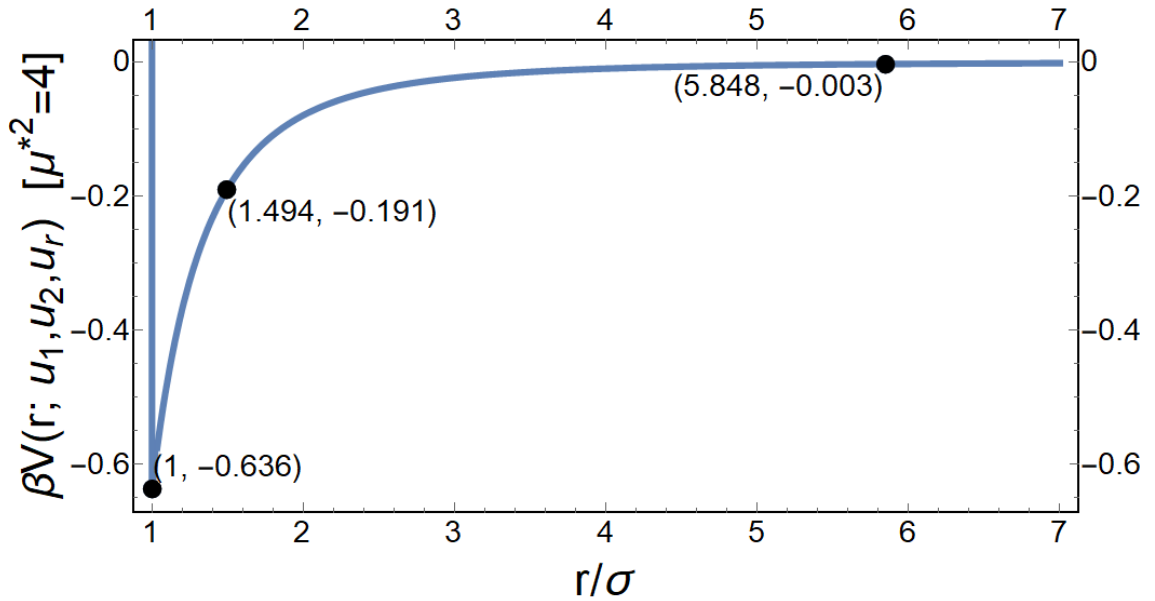


Figura 1.15: Gráfica del potencial de interacción dipolo-dipolo con $\mu^{*2} = 4$, $\epsilon = 80\epsilon_0$, $T = 300\text{K}$, $\theta_1 = \theta_2 = \theta_r = \pi/2$ y $\phi_1 = \phi_2 = \phi_r = 0$.

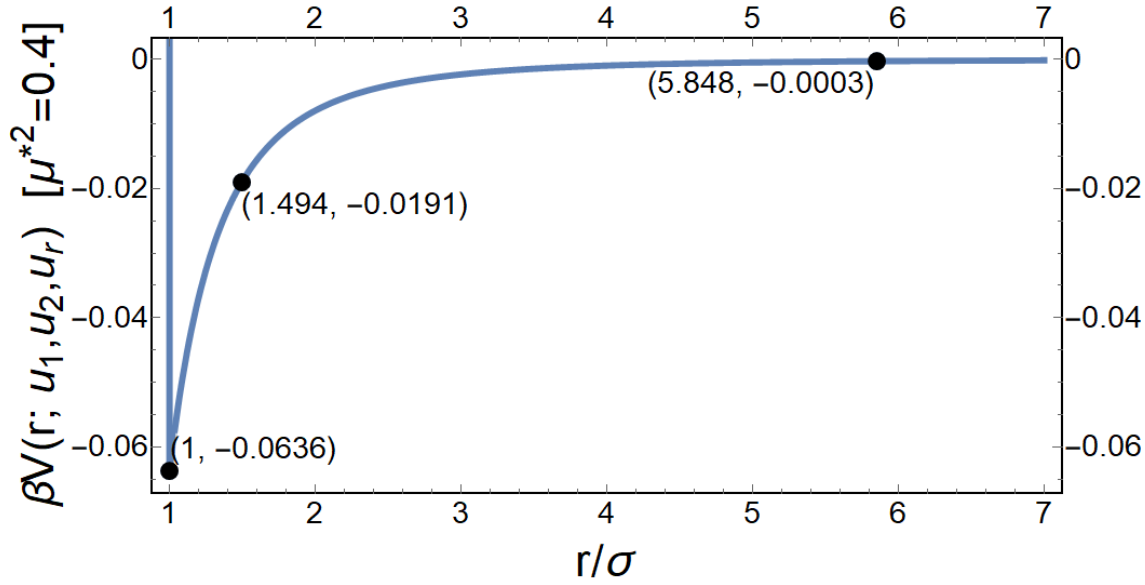


Figura 1.16: Gráfica del potencial de interacción dipolo-dipolo con $\mu^{*2} = 0.4$, $\epsilon = 80\epsilon_0$, $T = 300\text{K}$, $\theta_1 = \theta_2 = \theta_r = \pi/2$ y $\phi_1 = \phi_2 = \phi_r = 0$.

1.6. Factor de estructura dinámico auto orientacional

Se considera un sistema de partículas esféricas dipolares *monodispersas* (es decir, tienen la misma magnitud de momento dipolar μ y diámetro σ) que se encuentran completamente alineadas en la dirección de un campo eléctrico externo \vec{E} . Se desactiva este campo en el tiempo $t = 0$ así que, desde este instante, las partículas realizan un proceso de difusión rotacional que produce una transición hacia una fase isotrópica, donde cualquier orientación del momento dipolar de las partículas es igualmente probable (Figura (1.7)). Este proceso se conoce como *relajación rotacional* y es al que se dedica este trabajo [13].

Una forma de monitorear este proceso es mediante un *experimento de dispersión de luz estática despolariada para ángulos pequeños*, ilustrado en la Figura (1.17). El arreglo consiste en dos polarizadores: P_1 , cuya dirección de polarización es paralela al campo eléctrico original (\hat{z}) y P_2 , cuya dirección de polarización es \hat{x} . Se emite luz no polarizada desde una fuente en el origen y es polarizada por P_1 , esta luz incidente, cuyo campo de intensidad eléctrica se denota con \vec{E}_0 , es dispersada por la muestra S del sistema coloidal dipolar y nuevamente es polarizada por P_2 . La luz polarizada ahora a lo largo de alguna dirección en el plano xy , cuyo campo de intensidad eléctrica es denotado con \vec{E}_s , es registrada por un detector. La intensidad de luz dispersada está relacionada con el *factor de estructura dinámico* $F(k, t)$ [10, 32]. Este es una función de correlación entre las fluctuaciones en la orientación de las partículas en el tiempo y está dado como

$$F(k, t) = \langle (\hat{n}_s \cdot \mathbf{Q}(t) \cdot \hat{n}_0) (\hat{n}_s \cdot \mathbf{Q}^*(t=0) \cdot \hat{n}_0) \rangle \quad (1.82)$$

donde $\hat{n}_0 = \vec{E}_0/|\vec{E}_0| = \hat{z}$ es la dirección de polarización de la luz incidente, $\hat{n}_s = \vec{E}_s/|\vec{E}_s| = u_x\hat{x} + u_y\hat{y}$ es la dirección de polarización de la luz detectada y \mathbf{Q} es el *tensor de densidad de orientación*

$$\mathbf{Q}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \left[\hat{u}_i(t)\hat{u}_i(t) - \frac{1}{3}\mathbf{I}_3 \right] \exp \left\{ -i\vec{k} \cdot \vec{r}_i \right\} \quad (1.83)$$

donde \vec{r}_i es el vector de posición de la i -ésima partícula. Como lo indica el producto diádico $\hat{u}_i\hat{u}_i$, este tensor es un parámetro de orden colectivo que involucra las orientaciones de todas las partículas

del sistema dentro de un marco de referencia específico [18]. Sustituyendo la Ec. (1.83) en la Ec. (1.82), se obtiene

$$F(k, t) = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N \langle (\hat{n}_s \cdot \hat{u}_i(t))^2 (\hat{n}_0 \cdot \hat{u}_i(t))^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle (\hat{n}_s \cdot \hat{u}_i(t)) (\hat{n}_s \cdot \hat{u}_j(t)) (\hat{n}_0 \cdot \hat{u}_i(t)) (\hat{n}_0 \cdot \hat{u}_j(t)) \exp \left\{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\} \rangle \right] \quad (1.84)$$

donde se define el *factor de estructura dinámico orientacional auto* $F_S(t)$,

$$F_S(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\hat{n}_s \cdot \hat{u}_i(t))^2 (\hat{n}_0 \cdot \hat{u}_i(t))^2 \rangle \quad (1.85)$$

y el *factor de estructura dinámico orientacional colectivo* $F_C(k, t)$

$$F_C(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \langle (\hat{n}_s \cdot \hat{u}_i(t)) (\hat{n}_s \cdot \hat{u}_j(t)) (\hat{n}_0 \cdot \hat{u}_i(t)) (\hat{n}_0 \cdot \hat{u}_j(t)) \exp \left\{ i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\} \rangle \quad (1.86)$$

La *parte colectiva* (1.86) (sin el factor $1/N$) es la función de correlación dependiente del tiempo de la transformada de Fourier de la densidad. Su dependencia temporal describe la dinámica de fluctuaciones sinusoidales con longitud de onda $\lambda = 2\pi/k$. Dado que una fluctuación de densidad involucra el movimiento de muchas partículas, dicha función está conectada con un fenómeno *colectivo*. Por otra parte, la *parte auto* (1.85) caracteriza la dinámica de una sola partícula (la partícula trazadora) y esta es afectada por las interacciones con las demás partículas [13].

Considerando el sistema de referencia usado en este trabajo ($\hat{n}_0 = \hat{z}$ y $\hat{n}_s = u_x \hat{x} + u_y \hat{y}$) y el tiempo adimensional $\tau = D_\tau t$, F_S se reduce a

$$F_S(\tau) = \langle u_x^2 u_z^2 \rangle (\tau), \quad (1.87)$$

Como se demuestra en el apéndice A.3, F_S está dado en términos de los parámetros de orden de forma análoga para el caso de un sistema coloidal dipolar esférico sin interacciones y uno diluido con interacciones como

$$F_{S,0}(\tau) = 1 + \frac{5}{7} \langle P_2(\cos \theta) \rangle_0 (\tau) - \frac{12}{7} \langle P_4(\cos \theta) \rangle_0 (\tau) \quad (1.88)$$

y

$$F_S(\tau; \xi) = 1 + \frac{5}{7} \langle P_2(\cos \theta) \rangle (\tau; \xi) - \frac{12}{7} \langle P_4(\cos \theta) \rangle (\tau; \xi), \quad (1.89)$$

respectivamente.

1.7. Propiedades orientacionales

1.7.1. Sistema sin interacciones

A continuación se presentan los aspectos relevantes de la relajación rotacional de un sistema sin interacciones (infinitamente diluido) como referencia para el caso diluido. Para comparar ambos sistemas se realiza un análisis de las diferencias entre sus propiedades en el Capítulo 2.

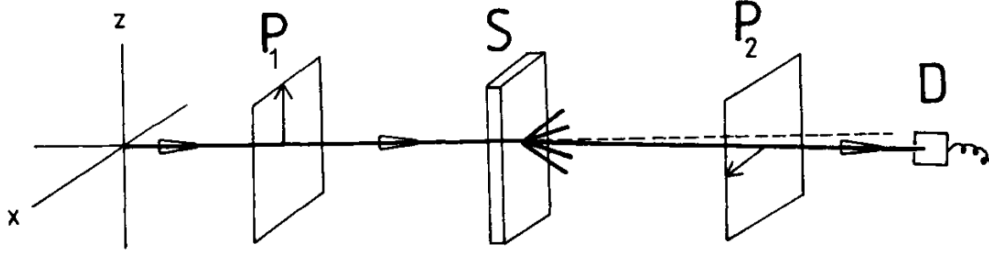


Figura 1.17: Experimento de dispersión de luz estática despolarizada para ángulos pequeños. Tomada de [13].

Distribución orientacional y parámetros de orden

Para el caso sin interacciones, la ecuación de Smoluchowski (1.76) se reduce a

$$\frac{\partial}{\partial \tau} p_0(\hat{u}, \tau) = \hat{\mathcal{R}}^2 p_0(\hat{u}, \tau) \quad (1.90)$$

donde el subíndice “0” indica que se tratan propiedades del sistema sin interacciones. Luego, la pdf se escribe como la serie de polinomios de Legendre

$$p_0(\theta, \tau) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\{-l(l+1)\tau\} P_l(\cos\theta) \quad (1.91)$$

donde θ es el ángulo de inclinación respecto a la orientación original de las partículas $\hat{u}(\tau=0) = \hat{z}$. Los cálculos se muestran en el apéndice A.1.1.

Factor de estructura dinámica auto y tiempos relajantes en la relajación

Hay tres tiempos relevantes en el factor de estructura dinámico auto F_S :

- τ_{\max} : El tiempo en el que $F_{S,0}$ alcanza un valor máximo. En este instante, los dipolos se encuentran orientados en la fase nemática de una forma óptima donde la dispersión de luz es máxima [13].
- $\tau_{\text{nem-iso}}$: El tiempo en el que existe un cambio de curvatura de la gráfica de $F_{S,0}$. Este instante marca el comienzo de la transición de fase nemática a la fase isótropa como lo demuestran las gráficas de la pdf presentadas en el Capítulo 2.
- τ_{iso} : El tiempo en el que $F_{S,0}$ comienza a tender asintóticamente a 1. Dependiendo de la precisión requerida, este tiempo indica cuándo el sistema se ha relajado completamente a la fase isótropa.

Entonces, para identificar la transición de fase nemático-isótropa en el proceso de relajación es necesario detectar el máximo y el cambio de curvatura del factor de estructura dinámico auto orientacional $F_{S,0}$. Tal y como se calcula en el apéndice A.3, esta función está dada como

$$F_{S,0}(\tau) = 1 + \frac{5}{7} \langle P_2(\cos\theta) \rangle_0(\tau) - \frac{12}{7} \langle P_4(\cos\theta) \rangle_0(\tau) \quad (1.92)$$

donde $\langle P_l(\cos\theta) \rangle_0$ son los parámetros de orden relevantes para esta propiedad (calculados en el apéndice A.2),

$$\begin{aligned} \langle P_0(\cos\theta) \rangle_0 &= 1, \\ \langle P_1(\cos\theta) \rangle_0 &= \exp\{-2\tau\}, \\ \langle P_2(\cos\theta) \rangle_0 &= \exp\{-6\tau\}, \\ \langle P_4(\cos\theta) \rangle_0 &= \exp\{-20\tau\} \end{aligned} \quad (1.93)$$

donde el parámetro con $l = 1$ es importante para el desplazamiento cuadrático medio rotacional que se discutirá más adelante. Estas funciones son los promedios de los polinomios de Legendre de orden 0, 1, 2, 3 y 4.

Desplazamiento cuadrático medio rotacional

El desplazamiento cuadrático medio rotacional $W_{r,0}$ para el sistema sin interacciones se presenta en la sección 1.3 y, en términos de los parámetros de orden, está dado como

$$W_{r,0}(\tau) = 2[1 - \langle P_1(\cos\theta) \rangle_0(\tau)] = 2[1 - \exp\{-2\tau\}] \quad (1.94)$$

Su comportamiento se analiza en el Capítulo 2

1.7.2. Sistema con interacciones

Se considera un sistema coloidal dipolar esférico monodisperso y diluido que se mantiene en una fase ordenada debido a la acción de un campo externo. En el tiempo $\tau = 0$ ($\langle \hat{u} \rangle(\tau = 0) = \hat{z}$), el campo es desactivado y el sistema vuelve a la fase isótropa debido a la difusión rotacional que realizan sus componentes. En este estudio se considera que la densidad reducida se encuentra entre los valores $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ con $\rho^* = \rho\sigma^3$ y las magnitudes de momento dipolar reducidas $\mu^{*2} = \beta\mu^2/\epsilon\sigma^3 = 4$ y $\mu^{*2} = 0.4$, tomando en cuenta que estos valores son válidos para un sistema altamente diluido [5, 10, 32]. Ahora que se tiene un criterio para determinar los tiempos relevantes de F_S , es posible realizar el mismo análisis para el caso con interacciones.

Distribución orientacional

Para obtener la pdf, es posible resolver la Ec. (1.76) mediante los métodos analíticos descritos en el apéndice A.1.2. Se obtiene que la pdf de este sistema está dada como

$$p(\theta_1, \tau; \xi) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_{l0}(\tau; \xi) P_l(\cos\theta_1) \quad (1.95)$$

donde

$$\alpha_{l0}(\tau; \xi) = \frac{2l+1}{4\pi} \exp\{-l(l+1)\tau\} + \xi \kappa_l(\tau), \quad (1.96)$$

$$\begin{aligned} \kappa_l(\tau) = & \frac{1}{360} \sqrt{\frac{2l+1}{6l+15}} \frac{l(l+1)+1}{l+3} C(2, l, l+2; \underline{110}) C(2, l, l+2; 000) \times \\ & \times \xi \exp\{-(l(l+5)+12)\tau\} [\exp\{4(l+3)\tau\} - 1], \end{aligned} \quad (1.97)$$

$\kappa_0 = 0$ y ξ es un parámetro de control adimensional definido en términos de las cantidades reducidas $\rho^* = \bar{\rho}\sigma^3$ y $\mu^{*4} = (\beta\mu^2/\epsilon\sigma^3)^2$,

$$\xi = \rho^* \mu^{*4} \quad (1.98)$$

Factor de estructura dinámica auto y parámetros de orden

Tal y como se calcula en el apéndice A.3, el factor de estructura dinámico orientacional auto para el caso con interacciones F_S está dado como

$$F_S(\tau; \xi) = 1 + \frac{5}{7} \langle P_2(\cos\theta) \rangle(\tau; \xi) - \frac{12}{7} \langle P_4(\cos\theta) \rangle(\tau; \xi) \quad (1.99)$$

donde $\langle P_l(\cos \theta) \rangle$ son los parámetros de orden relevantes para esta propiedad (calculados en el apéndice A.2),

$$\begin{aligned}
 \langle P_0(\cos \theta) \rangle (\tau) &= 1 \\
 \langle P_1(\cos \theta) \rangle (\tau) &= \exp \{-2\tau\} + \frac{\pi}{600\sqrt{21}} \xi \exp \{-18\tau\} [\exp \{16\tau\} - 1] \\
 \langle P_2(\cos \theta) \rangle (\tau) &= \exp \{-6\tau\} + \frac{2\pi}{1125\sqrt{15}} \xi \exp \{-26\tau\} [\exp \{20\tau\} - 1] \\
 \langle P_4(\cos \theta) \rangle (\tau) &= \exp \{-20\tau\} + \frac{\pi}{297} \sqrt{\frac{2}{65}} \xi \exp \{-48\tau\} [\exp \{28\tau\} - 1]
 \end{aligned} \tag{1.100}$$

donde, al igual que en el caso sin interacciones, el parámetro con $l = 1$ es importante para el desplazamiento cuadrático medio rotacional que se presentará más adelante. La notación $\langle \dots \rangle$ denota que los promedios se calculan respecto a la función de densidad de probabilidad del caso diluido de la Ec.(1.95).

Desplazamiento cuadrático medio rotacional

El desplazamiento cuadrático medio rotacional W_r del sistema con interacciones está dado por la expresión análoga

$$W_r(\tau; \xi) = 2 [1 - \langle P_1 \cos \theta \rangle (\tau; \xi)] \tag{1.101}$$

donde

$$\langle P_1(\cos \theta) \rangle (\tau) = \exp \{-2\tau\} + \frac{\pi}{600\sqrt{21}} \xi \exp \{-18\tau\} [\exp \{16\tau\} - 1] \tag{1.102}$$

Capítulo 2

Resultados

2.1. Sistema sin interacciones

2.1.1. Parámetros de orden y factor de estructura dinámico auto

Se muestra una gráfica de los parámetros de orden $\langle P_l(\cos \theta) \rangle_0$ del sistema sin interacciones en la Figura (2.1). Como puede observarse, los parámetros de orden asociados a los promedios de los polinomios de Legendre de orden 1, 2, 3 y 4 decaen desde su valor en la fase nemática (1) hacia su valor en la fase isótropa (0).

La gráfica del factor de estructura dinámico auto $F_{S,0}$ se muestra en la Figura (2.2); la de su

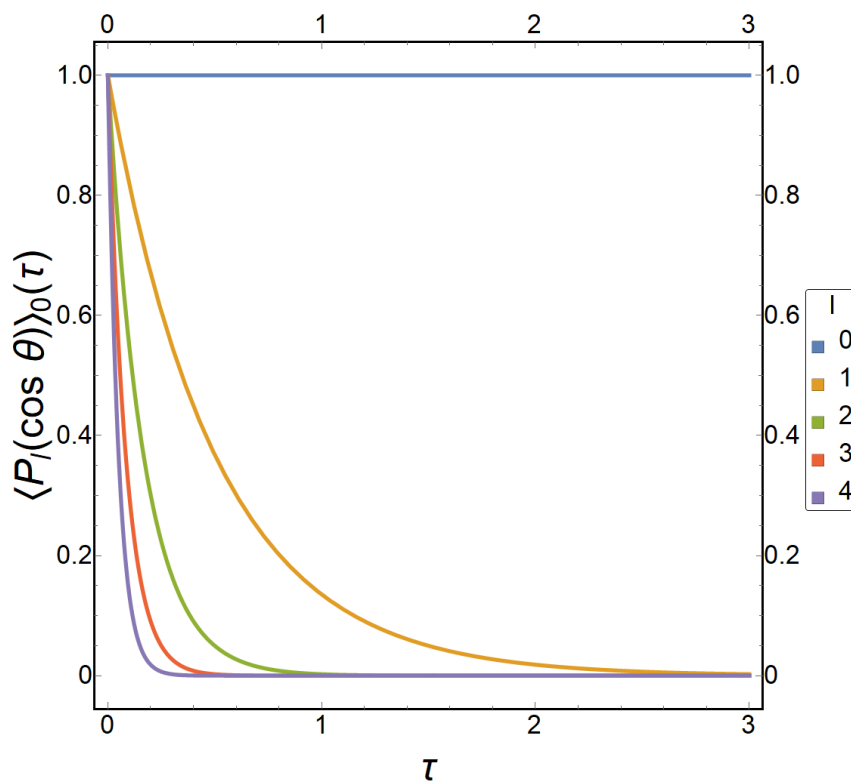


Figura 2.1: $\langle P_l(\cos \theta) \rangle_0$ vs. τ con $l = 0, 1, 2, 3, 4$.

derivada, en la Figura (2.3). En estas, se señalan los tiempos relevantes mencionados en la sección 1.7. En $\tau_{\max} = 0.149$, $F_{S,0}$ alcanza un valor máximo de 1.205. El comienzo de la transición de fase Nemática-Isótropa se da en el tiempo $\tau_{\text{nem-iso}} = 0.235$ y finaliza en $\tau_{\text{iso}} = 1.211$, que indica la relajación rotacional completa del sistema hacia la fase isótropa (a partir de este tiempo $F_{S,0} < 1.0005$).

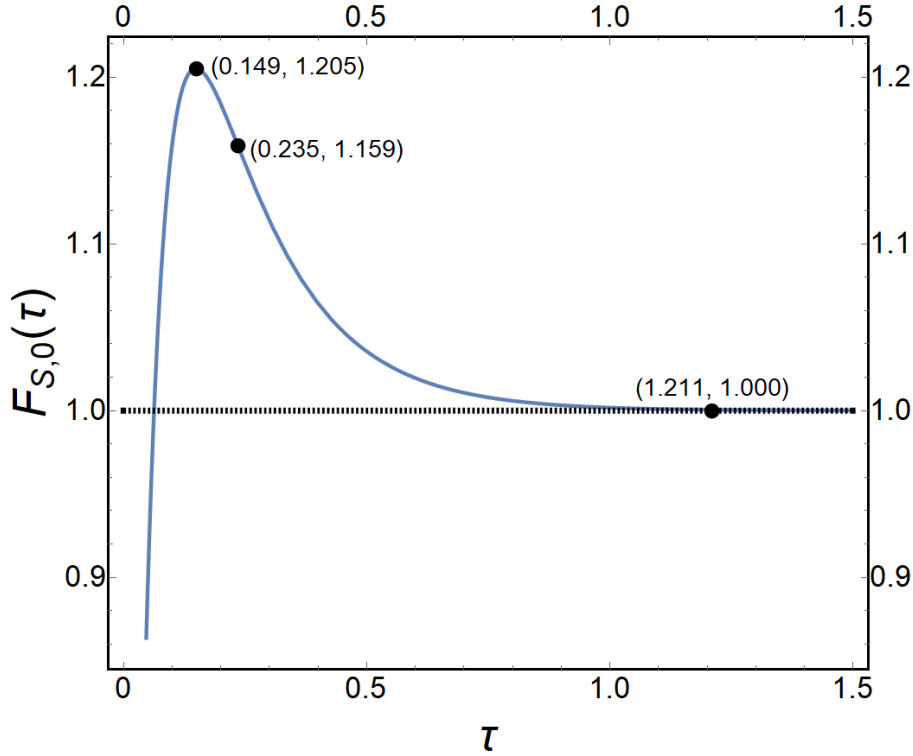


Figura 2.2: $F_{S,0}$ vs. τ .

2.1.2. Distribución orientacional y desplazamiento cuadrático medio rotacional

Una vez determinados los tiempos relevantes de $F_{S,0}$, se analizan las gráficas de la pdf (1.91) y $W_{r,0}$ para cuatro intervalos distintos: a) $\tau \leq \tau_{\max}$, b) $\tau_{\max} < \tau < \tau_{\text{nem-iso}}$, c) $\tau_{\text{nem-iso}} < \tau < \tau_{\text{iso}}$ y d) $\tau > \tau_{\text{iso}}$.

- a) $\tau < \tau_{\max}$: En este intervalo, el sistema se encuentra en la fase nemática. Tal y como se observa en la gráfica de p_0 en la Figura (2.5), hay una marcada tendencia de las partículas a ordenarse con valores θ cercanos a cero; es decir, alrededor de su orientación inicial $\hat{u}(\tau = 0) = \hat{z}$ (esto es $\theta = 0$) debida al campo. Es importante notar que, aunque este ordenamiento se hace cada vez menos presente conforme avanza el tiempo, los valores predominantes siempre están alrededor de $\theta = 0$ y están aún muy lejos de parecerse a la forma de la pdf en el equilibrio $p^{\text{eq}} = 1/4\pi$ (recta punteada rosa) cuando $\tau \rightarrow \infty$. Por otra parte, en la Figura (2.6), el desplazamiento cuadrático medio $W_{r,0}$ muestra un comportamiento casi lineal creciente cuya pendiente es cada vez menor que 4, a comparación de su comportamiento en tiempos cortos de la escala difusiva ($W_{r,0}(\tau_{\text{corto}}) = 4\tau$). Como se menciona en la sección (1.3), el comportamiento lineal inicial se

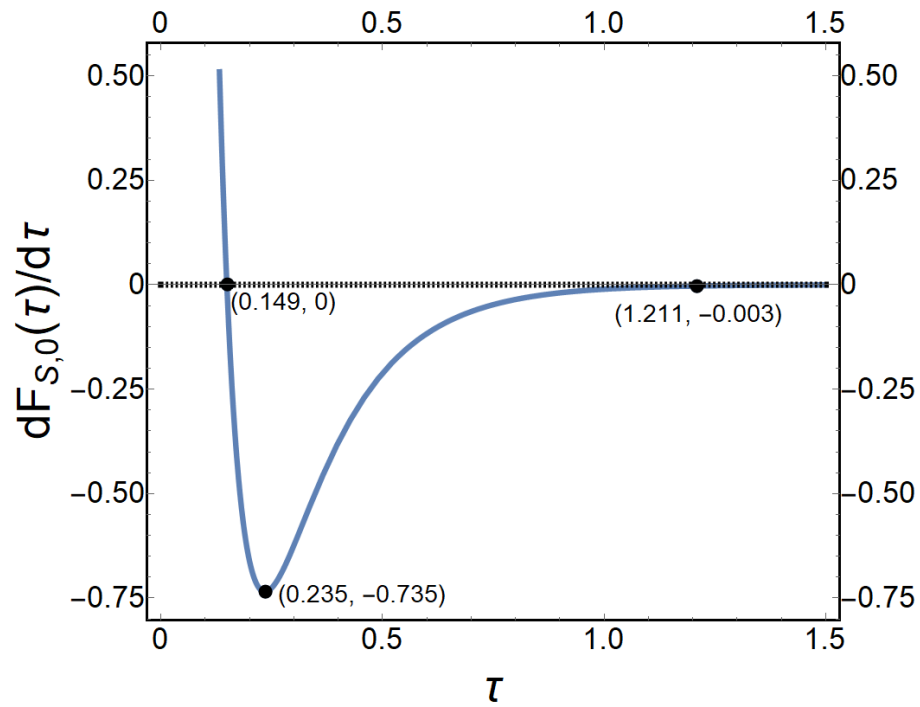


Figura 2.3: Derivada de $F_{S,0}$ vs. τ .

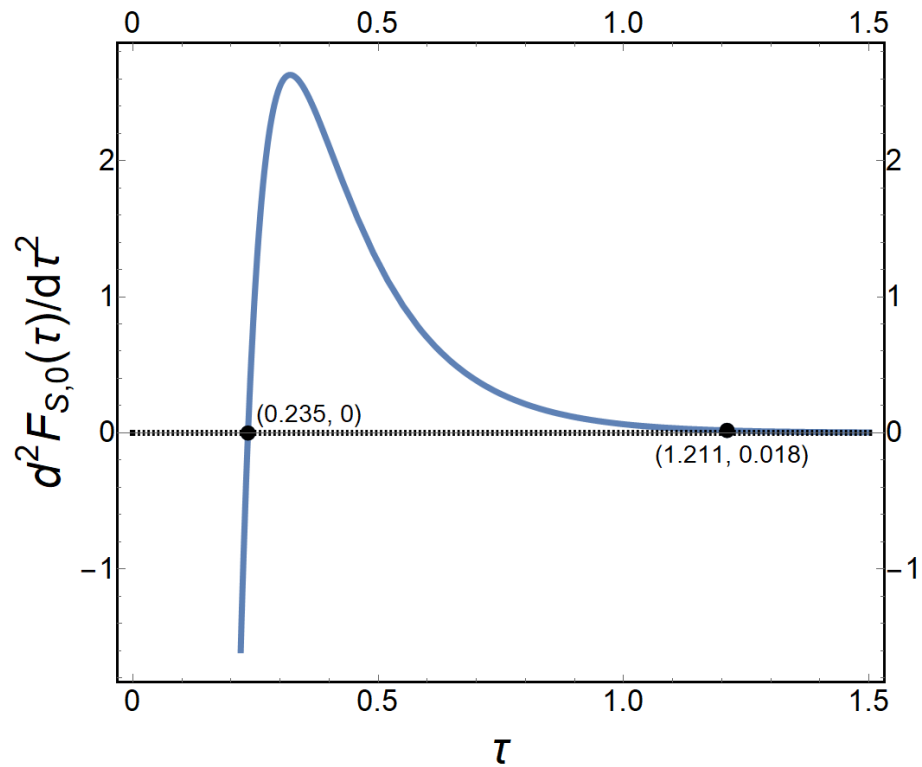


Figura 2.4: Segunda derivada de $F_{S,0}$ vs. τ .

asocia a una “difusión traslacional” en dos dimensiones en la superficie localmente plana de la esfera que caracteriza los estados posibles \hat{u} .

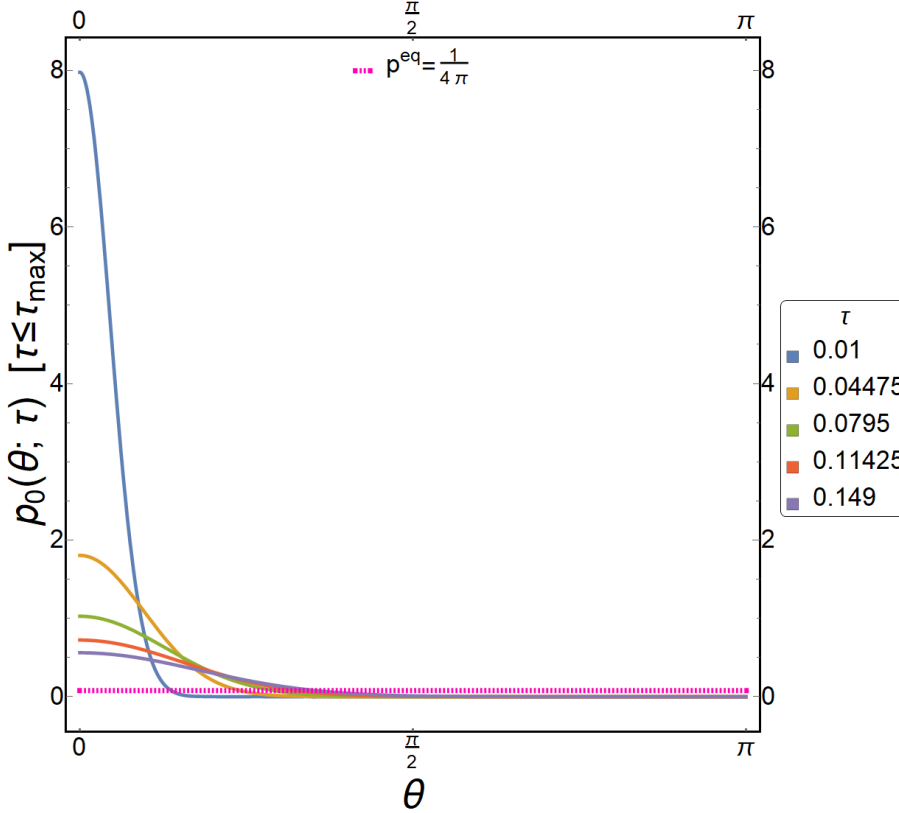


Figura 2.5: p_0 en $\tau < \tau_{\max}$.

- b) $\tau_{\max} < \tau < \tau_{\text{nem-iso}}$: El sistema también se encuentra en la fase nemática en este intervalo. Tal y como se observa en la gráfica de p_0 en la Figura (2.7), aún existe orden en el sistema con valores θ cercanos a cero; no obstante, la diferencia entre pico y pico de las distribuciones a tiempos subsecuentes es más regular. Por otra parte, el desplazamiento cuadrático medio $W_{r,0}$ muestra una tasa de crecimiento menor (≈ 2.7) con un crecimiento aproximadamente lineal.
- c) $\tau_{\text{nem-iso}} < \tau < \tau_{\text{iso}}$: La transición de fase nemática-isótropa sucede en este intervalo. Tal y como se observa en la gráfica de p_0 en la Figura (2.9), la pdf continúa achatándose y volviéndose cada vez más simétrica alrededor de $\theta = \pi/2$ a medida que el tiempo avanza. Esto es debido a que la difusión rotacional de las partículas sucede de forma libre, sin obstaculizar que su vector de orientación se desplace a lo largo de toda la esfera unitaria. De esta manera, la probabilidad de que la partícula se encuentre orientada en una dirección o en otra tiende a la pdf del equilibrio. En cuanto a $W_{r,0}$, en la Figura (2.10), no muestra un crecimiento lineal, sin embargo, la recta asociada a la curva en este intervalo presenta una tasa de crecimiento aún menor que la del intervalo anterior (≈ 1.1).
- d) $\tau > \tau_{\text{iso}}$: El sistema ya se encuentra en la fase isótropa en este intervalo. Tal y como se observa en la gráfica de p_0 en la Figura (2.11), la pdf es simétrica alrededor del ángulo $\theta = \pi/2$ y se asemeja de forma cada vez más notable a la pdf del equilibrio. En estos tiempos, $W_{r,0}$, cuya gráfica se muestra en la Figura (2.12), está cerca de llegar al límite geométrico $W_{r,0} \rightarrow 2$, de manera que el vector de orientación de la partícula ha recorrido toda la esfera unitaria y puede hallarse de

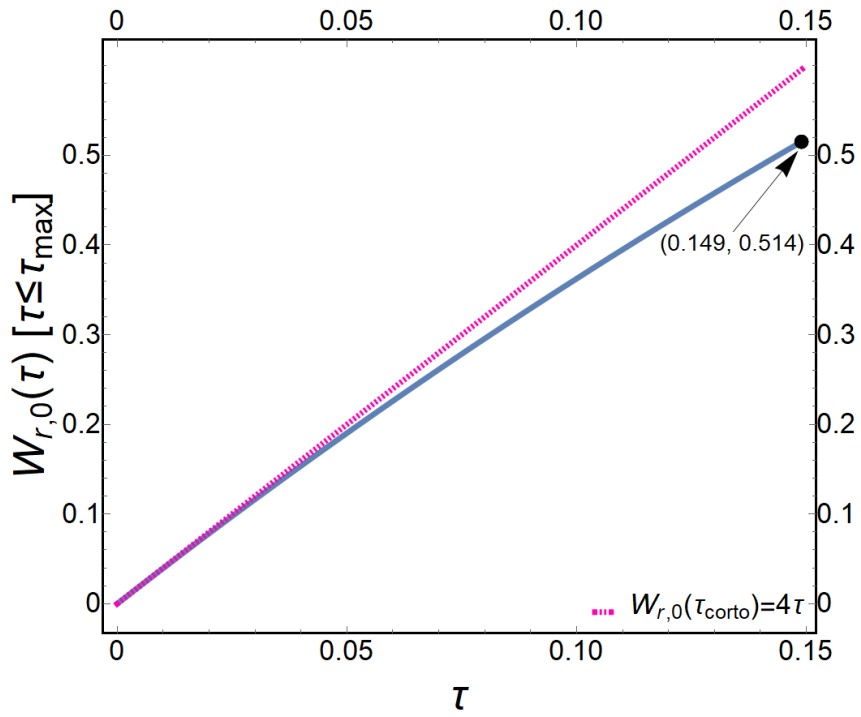


Figura 2.6: $W_{r,0}$ en $\tau < \tau_{max}$.

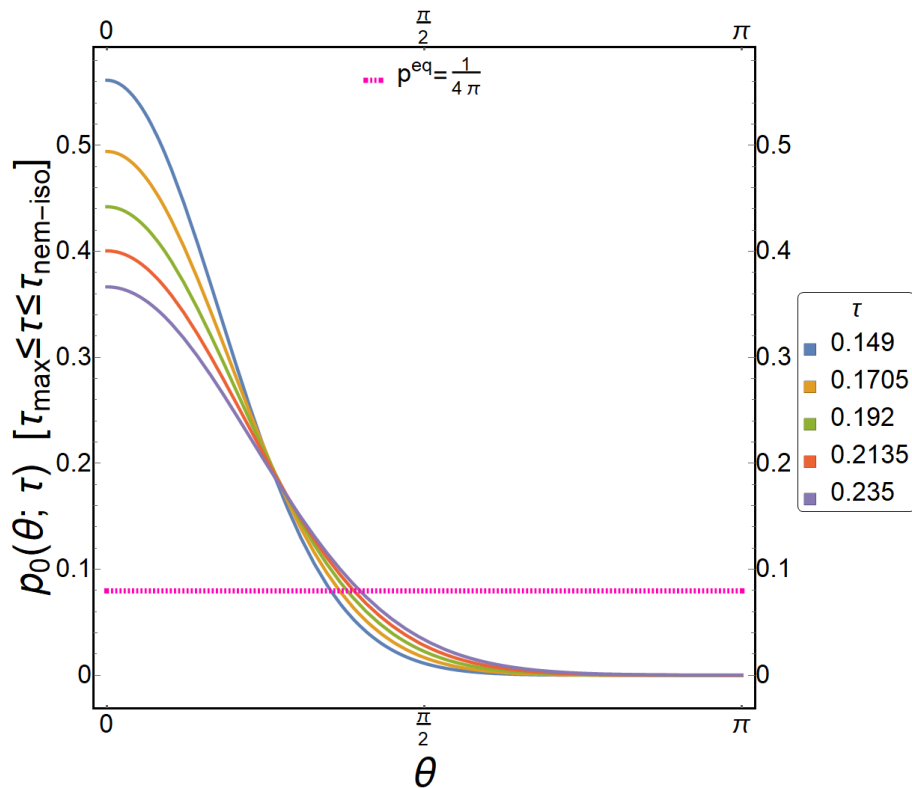


Figura 2.7: p_0 en $\tau_{max} \leq \tau \leq \tau_{nem-iso}$.

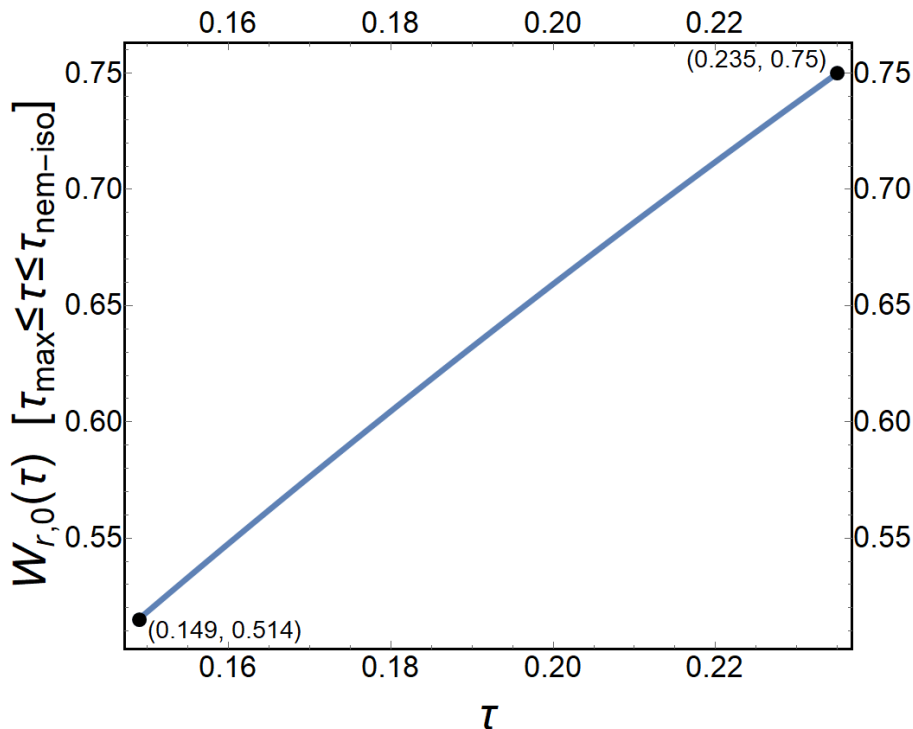


Figura 2.8: $W_{r,0}$ en $\tau_{\max} \leq \tau \leq \tau_{\text{nem-iso}}$.

manera igualmente probable en cualquiera de sus puntos. Este comportamiento es característico de sistemas de partículas esféricas con muy bajas concentraciones o con interacciones demasiado débiles [13, 7, 12].

El comportamiento de $W_{r,0}$ en el intervalo $0 \leq \tau \leq 3$ se muestra en la gráfica (2.13) junto con su valor en los tiempos relevantes. Tal y como se muestra en la Figura (2.14), la gráfica de la derivada de $W_{S,0}$ es positiva y tiende a cero en tiempos muy largos por lo que no existen mínimos locales de $W_{r,0}$. Dado que la segunda derivada (cuya gráfica está mostrada en la Figura (2.15)) tiende a cero en tiempos largos, $W_{r,0}$ tampoco presenta cambios de curvatura. Que la primera derivada de $W_{r,0}$ sea monótonamente decreciente indica que la difusión rotacional se realiza a una tasa de cambio cada vez más lenta conforme avanza el tiempo. Esto tiene sentido, dado que la difusión rotacional terminará cubriendo toda la esfera unitaria y la media de $W_{r,0}$ tenderá a su valor en el límite geométrico, 2.

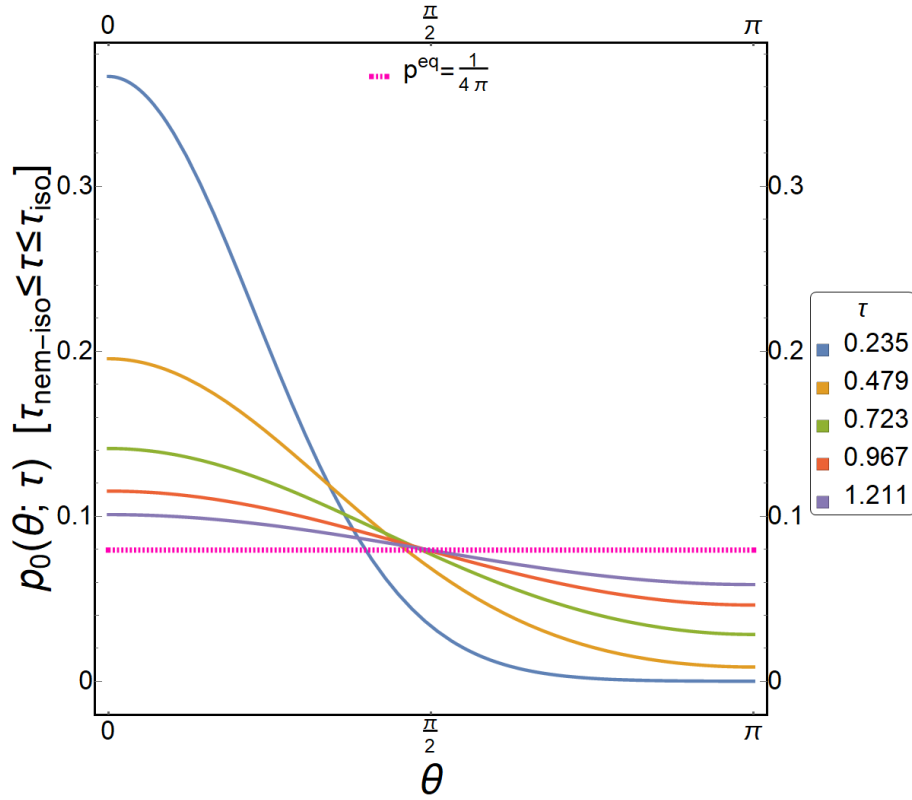


Figura 2.9: p_0 en $\tau_{\text{nem-iso}} \leq \tau \leq \tau_{\text{iso}}$.

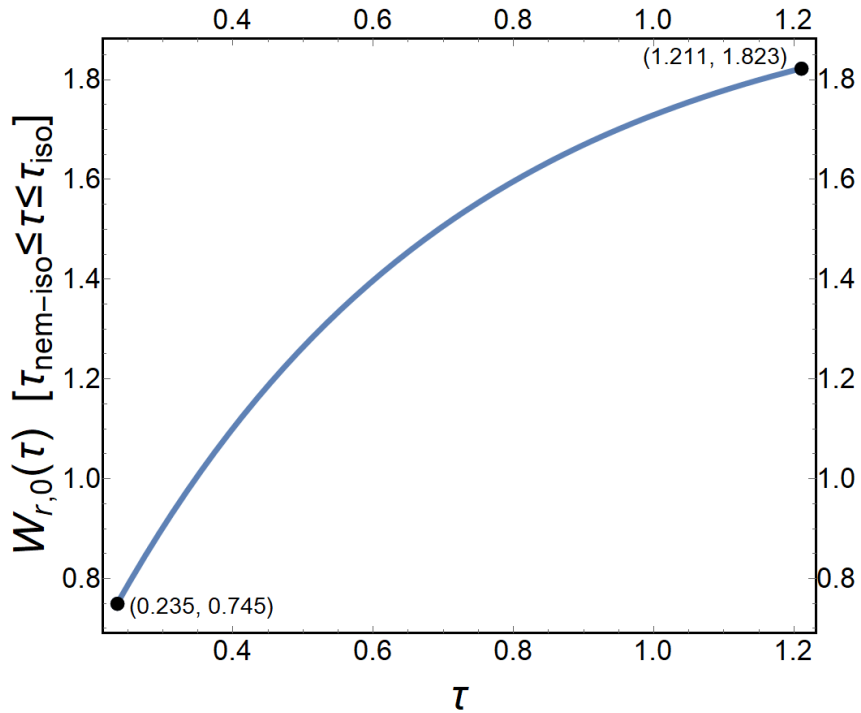


Figura 2.10: $W_{r,0}$ en $\tau_{\text{nem-iso}} \leq \tau \leq \tau_{\text{iso}}$.

CAPÍTULO 2. RESULTADOS
2.1. SISTEMA SIN INTERACCIONES

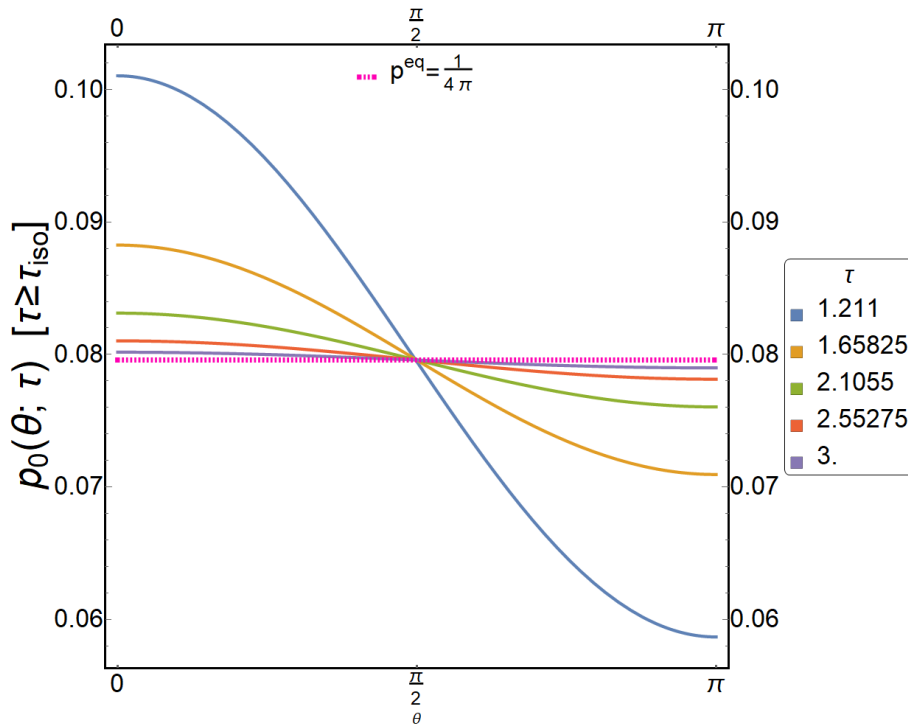


Figura 2.11: p_0 en $\tau \geq \tau_{iso}$.

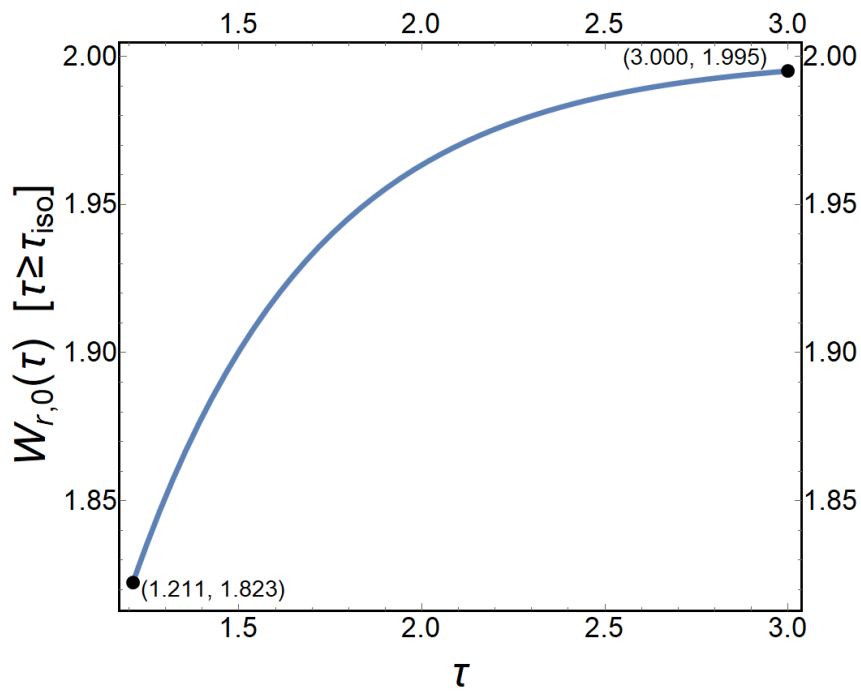


Figura 2.12: $W_{r,0}$ en $\tau \geq \tau_{iso}$.

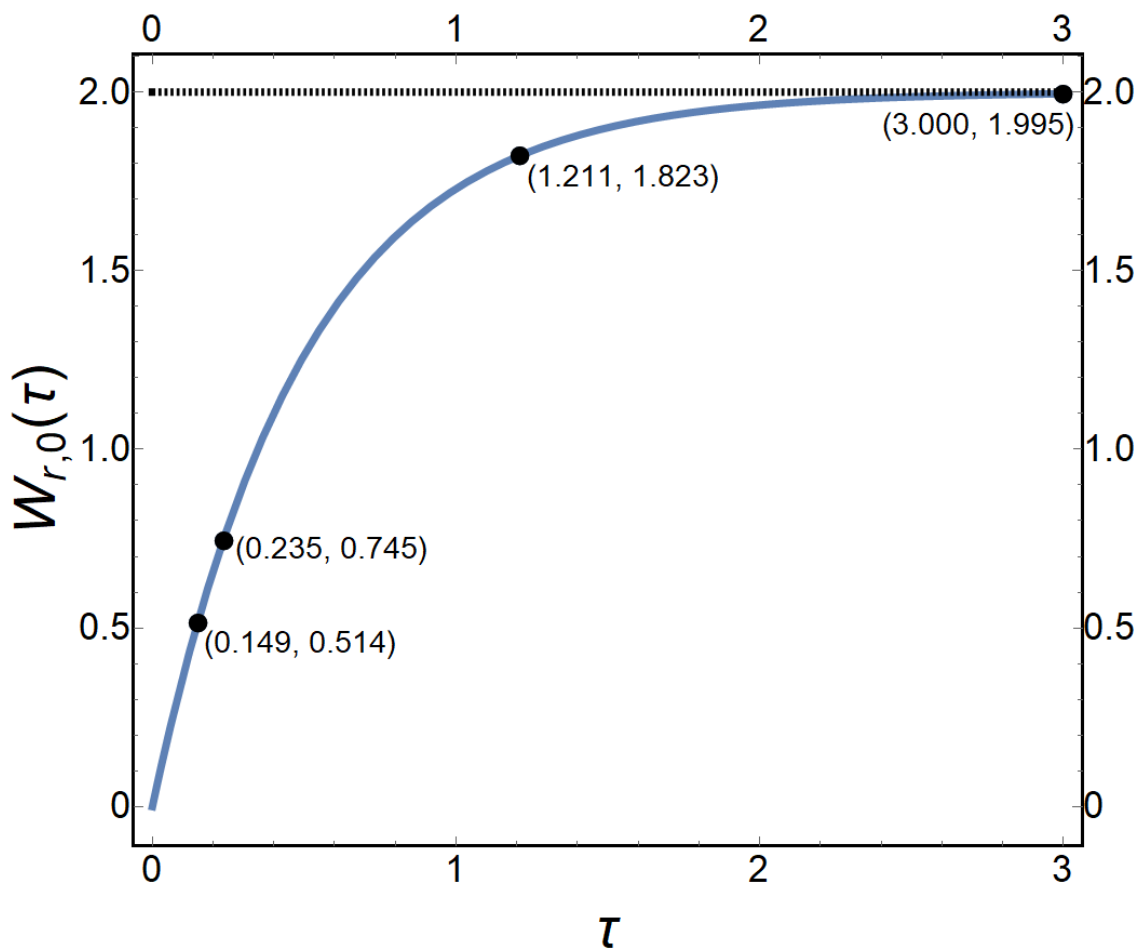


Figura 2.13: $W_{r,0}$ en $0 \leq \tau \leq 3$.

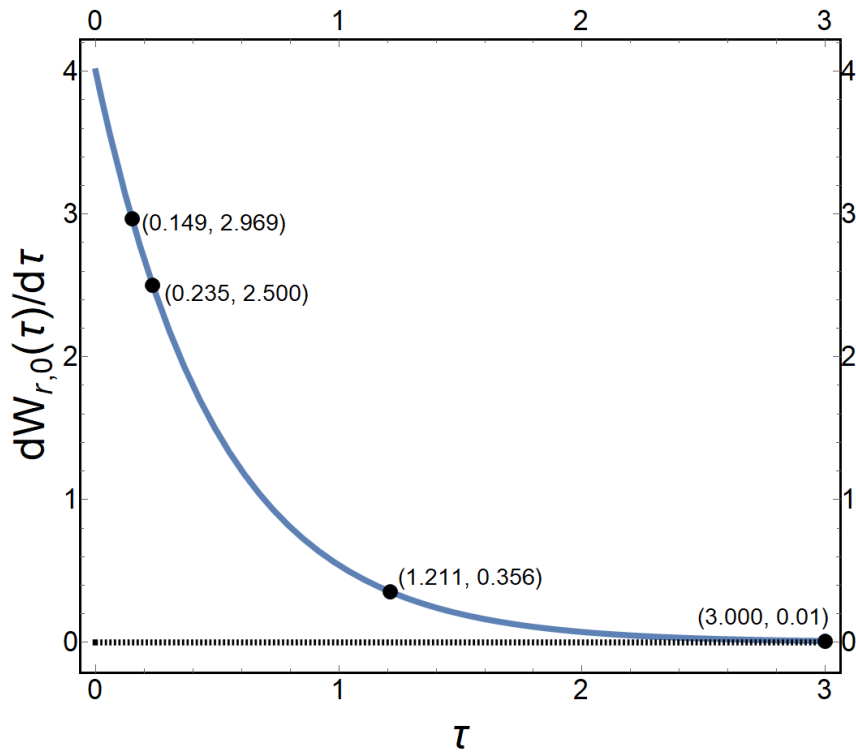


Figura 2.14: Gráfica de la derivada de $W_{r,0}$ vs τ .

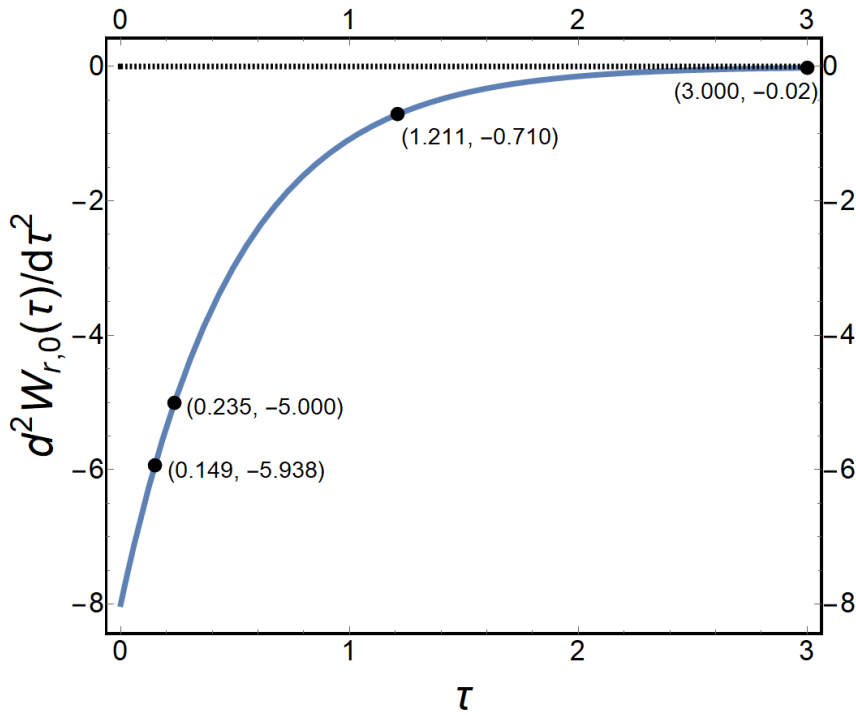


Figura 2.15: Gráfica de la segunda derivada de $W_{r,0}$ vs τ .

2.2. Sistema con interacciones

Como ya se ha mencionado, en las gráficas se varía solamente ρ^* , en un rango $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y se considera una magnitud de momento dipolar de $\mu^{*2} = 0.4$ (aproximadamente 0.32 D) y de $\mu^{*2} = 4$ (aproximadamente 1.02 D) ya que estos valores corresponden, de acuerdo con la literatura, al sistema de interés: un sistema diluido.

2.2.1. Parámetros de orden

La gráfica de estos parámetros, comparados con los del caso sin interacciones de la Figura (2.1), se muestran en las Figuras (2.16) y (2.19) para $\rho^* = 0.005$ y $\rho^* = 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$, respectivamente, a tiempos cortos $\tau \leq \tau_{\max}$. Los parámetros de orden del caso sin interacciones son las gráficas de líneas punteadas negras, mientras que las del caso con interacciones, son las de colores sólidos. A simple vista existe una diferencia apenas notable entre ambos casos puesto que el sistema de interés se mantiene en el umbral de las interacciones débiles. No obstante, en las gráficas (2.18) y (2.20) se muestra la diferencia absoluta entre los parámetros de orden con y sin interacciones; es decir, la función $\langle P_l(\cos \theta) \rangle - \langle P_l(\cos \theta) \rangle_0$. Para $\rho^* = 0.005$, en la Figura (2.18), las diferencias entre pares son menores que 0.01 %, mientras que para $\rho^* = 0.3$ (una densidad 60 veces mayor), en la Figura (2.20), son menores que 0.5 %. En el caso donde $\mu^{*2} = 0.4$ (cantidad 10 veces menor) y $\rho^* = 0.005$, las diferencias se vuelven 100 veces menores, como habría de esperarse (Figura 2.17). Como se presenta a continuación, estas diferencias tienen efectos sobre las propiedades del sistema diluido respecto al sistema sin interacciones.

2.2.2. Factor de estructura dinámico orientacional auto

Un detalle de la gráfica de F_S alrededor de tiempos donde alcanza sus máximos para distintos valores de concentración $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ se muestra en la Figura (2.21), donde pueden notarse algunos efectos de las interacciones. Como se muestra en la Figura (2.22), la máxima diferencia absoluta entre el factor auto con y sin interacciones es menor que 0.003 (aproximadamente 0.6 % en $\tau \approx 0.02$). En tiempos cortos en el régimen difusivo $\tau < \tau_{\max}$ las diferencias crecen en magnitud hasta un mínimo local negativo (en $\tau \approx 0.08$), decrecen hasta cero y vuelven a crecer hasta un máximo local en $\tau > \tau_{\max}$ (en $\tau \approx 0.17$). A partir de este punto, las diferencias decrecen su valor asintóticamente a 0. Como se muestra en la gráfica de la Figura (2.23), las diferencias también se reducen proporcionalmente 100 veces para $\mu^{*2} = 0.4$.

La presencia de interacciones altera los tiempos relevantes τ_{\max} , $\tau_{\text{nem-iso}}$ y τ_{iso} en diferencias del orden $\sim 10^{-4}$ como se muestra en las gráficas de las Figuras (2.24), (2.26) y (2.28). La dependencia lineal mostrada entre los tiempos relevantes y la concentración mostrada en las Figuras (2.25), (2.27) y (2.29), demuestra que estos tiempos son “retrasados” a mayor concentración.

El tiempo τ_{\max} donde F_S alcanza su máximo se obtiene al igualar su derivada temporal a cero. Para cinco concentraciones diferentes dentro del rango estudiado, se obtienen los tiempos mostrados en la Figura (2.24). Como puede observarse en gráfica de la Figura (2.25), τ_{\max} presenta una dependencia lineal de ρ^* . El punto de color rosa representa el valor para el sistema sin interacciones ($\rho^* = 0$). La máxima diferencia de tiempos es aproximadamente 2.25×10^{-4} .

El tiempo $\tau_{\text{nem-iso}}$ donde está el cambio de curvatura de F_S se obtiene al igualar su segunda derivada temporal a cero. Para cinco concentraciones diferentes dentro del rango estudiado, se obtienen los tiempos mostrados en la Figura (2.26). Como puede observarse en gráfica de la Figura (2.27), $\tau_{\text{nem-iso}}$ también presenta una dependencia lineal de ρ^* . El punto de color rosa representa el valor para el sistema sin interacciones ($\rho^* = 0$). La máxima diferencia de tiempos es aproximadamente 2.19×10^{-4} .

El tiempo τ_{iso} donde se caracteriza a la fase isotropa de F_S se obtiene al igualar su valor a 1.005. Para cinco concentraciones diferentes dentro del rango estudiado, se obtienen los tiempos mostrados en la Figura (2.28). Como puede observarse en gráfica de la Figura (2.29), τ_{iso} , también

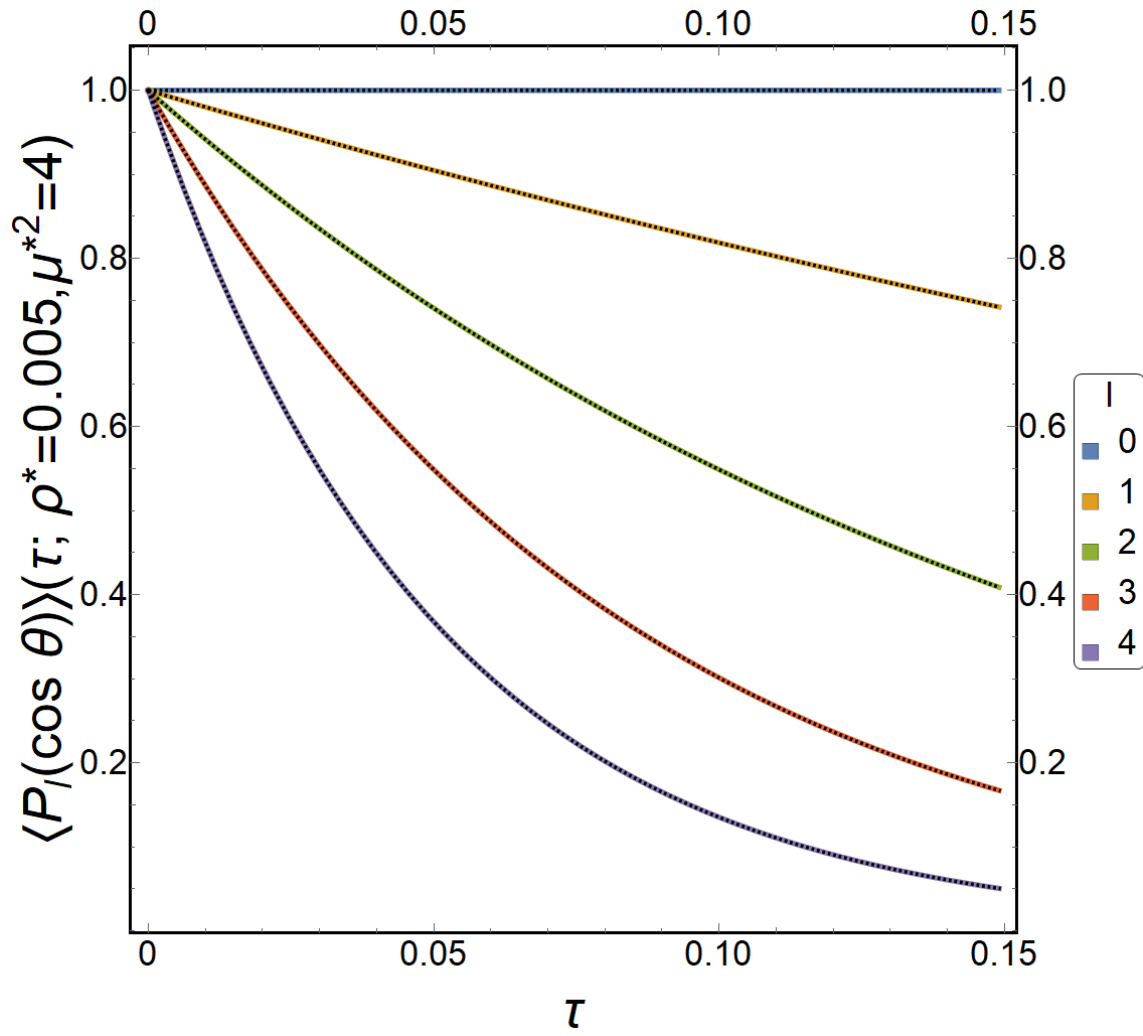


Figura 2.16: $\langle P_l(\cos \theta) \rangle$ (líneas sólidas de colores) con $\rho^* = 0.005$ y $\mu^{*2} = 4$ comparados con $\langle P_l(\cos \theta) \rangle_0$ (líneas punteadas negras).

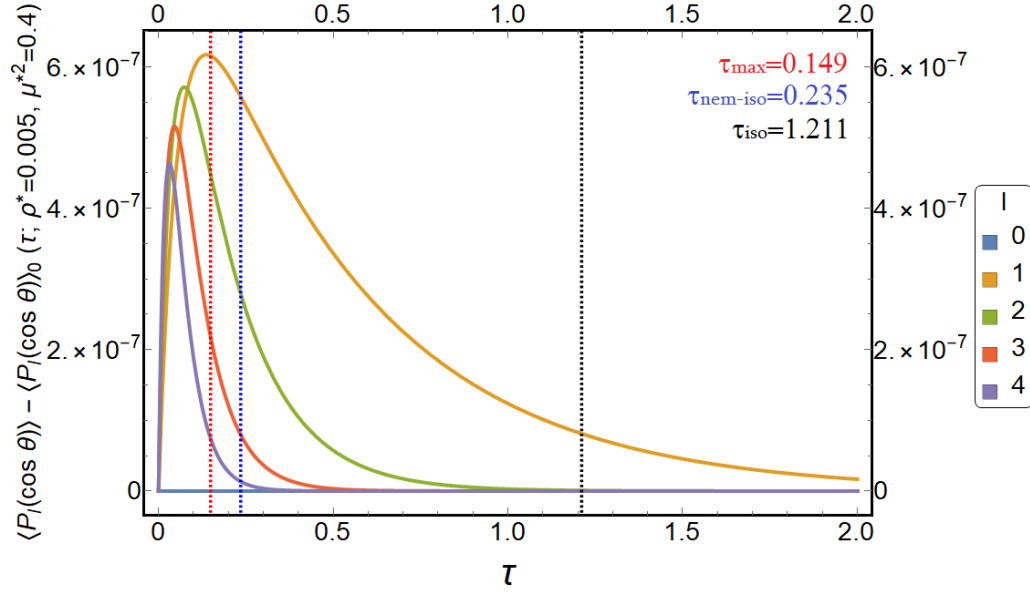


Figura 2.17: Diferencias $\langle P_l(\cos \theta) \rangle - \langle P_l(\cos \theta) \rangle_0$ con $\rho^* = 0.005$ y $\mu^{*2} = 0.4$.

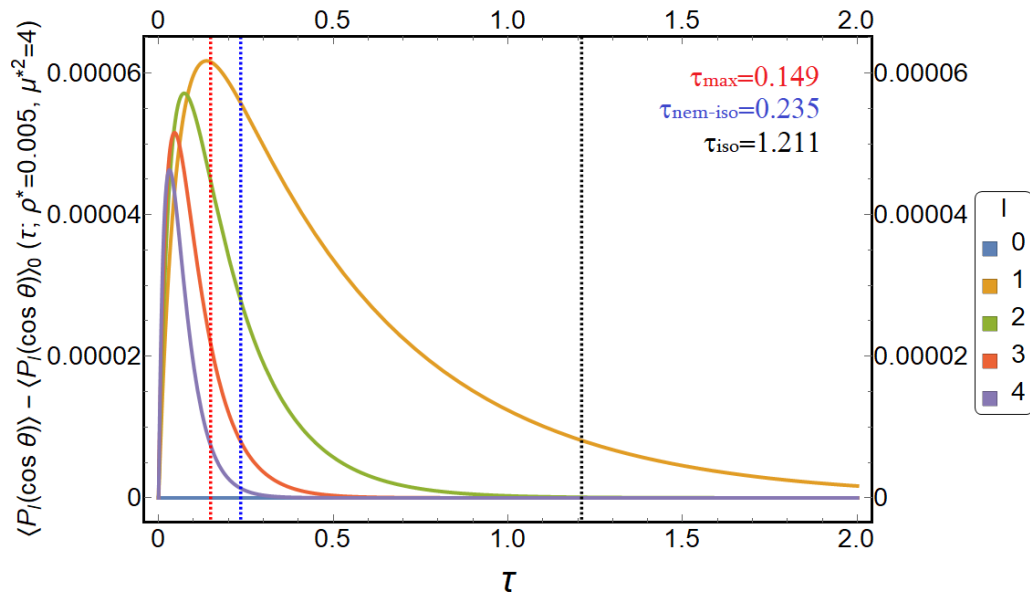


Figura 2.18: Diferencias $\langle P_l(\cos \theta) \rangle - \langle P_l(\cos \theta) \rangle_0$ con $\rho^* = 0.005$ y $\mu^{*2} = 4$.

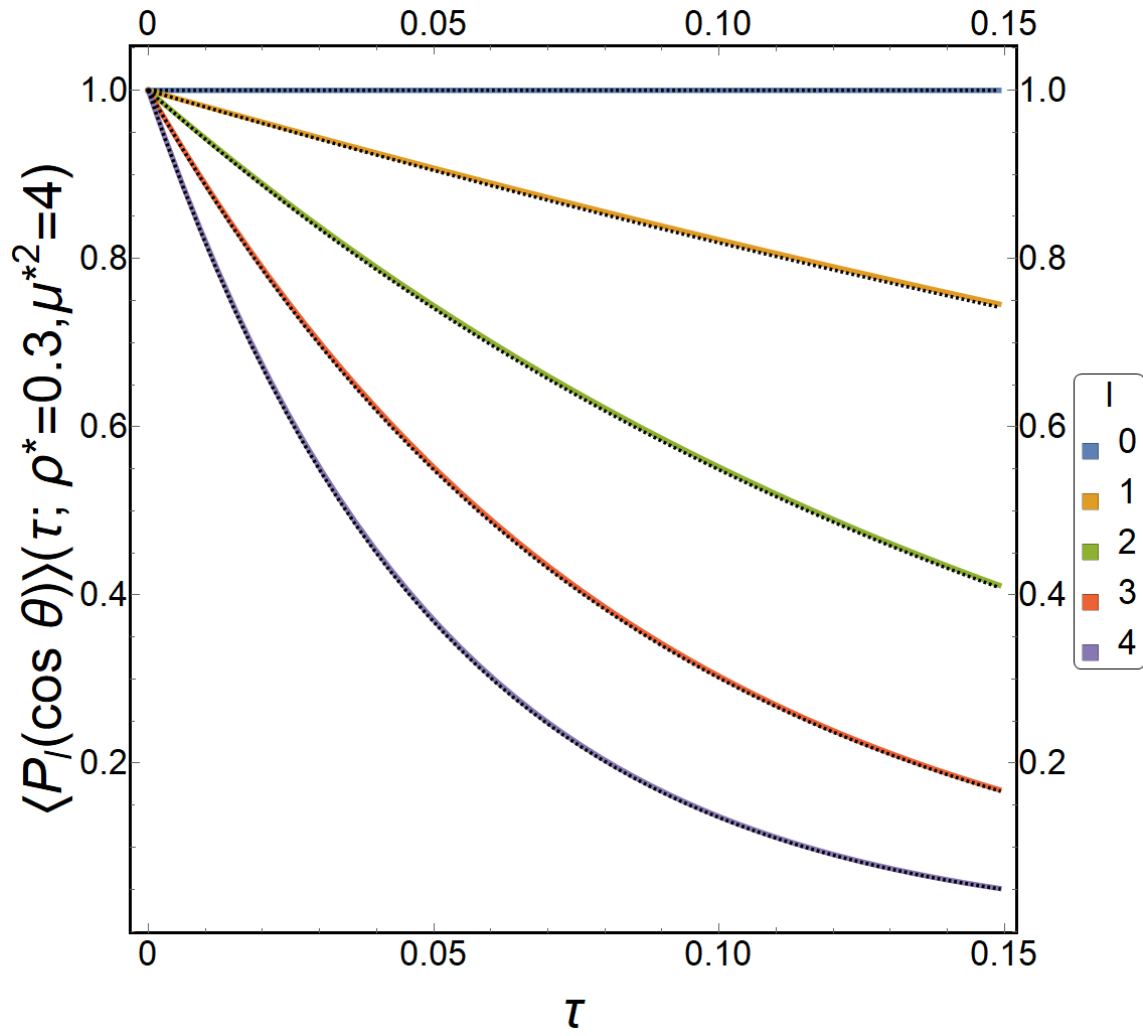


Figura 2.19: $\langle P_l(\cos \theta) \rangle$ (líneas sólidas de colores) con $\rho^* = 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ comparados con $\langle P_l(\cos \theta) \rangle_0$ (líneas punteadas negras).

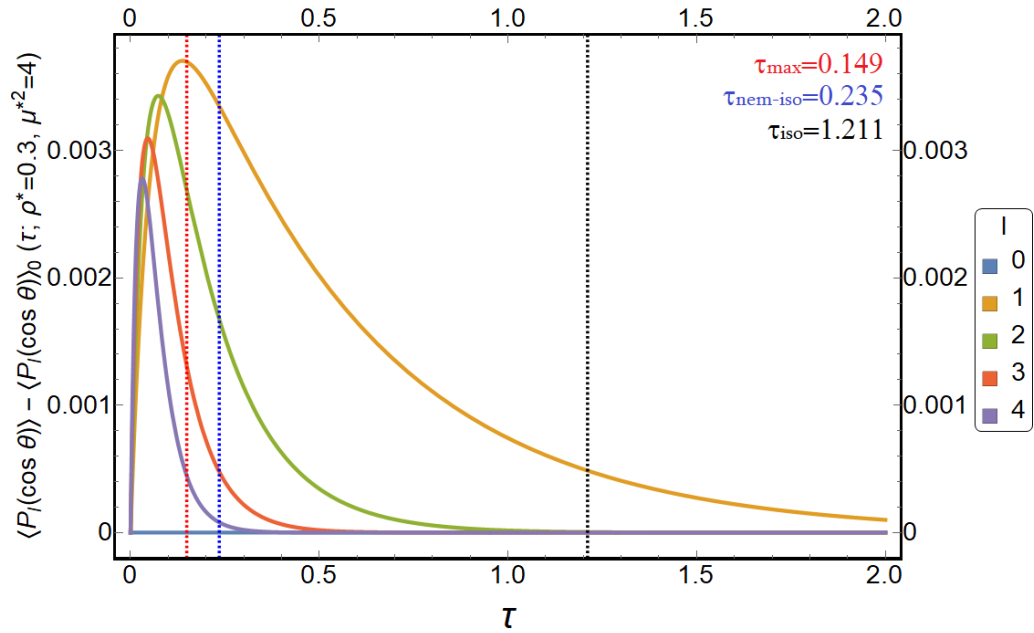


Figura 2.20: Diferencias $\langle P_l(\cos \theta) \rangle - \langle P_l(\cos \theta) \rangle_0$ con $\rho^* = 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$.

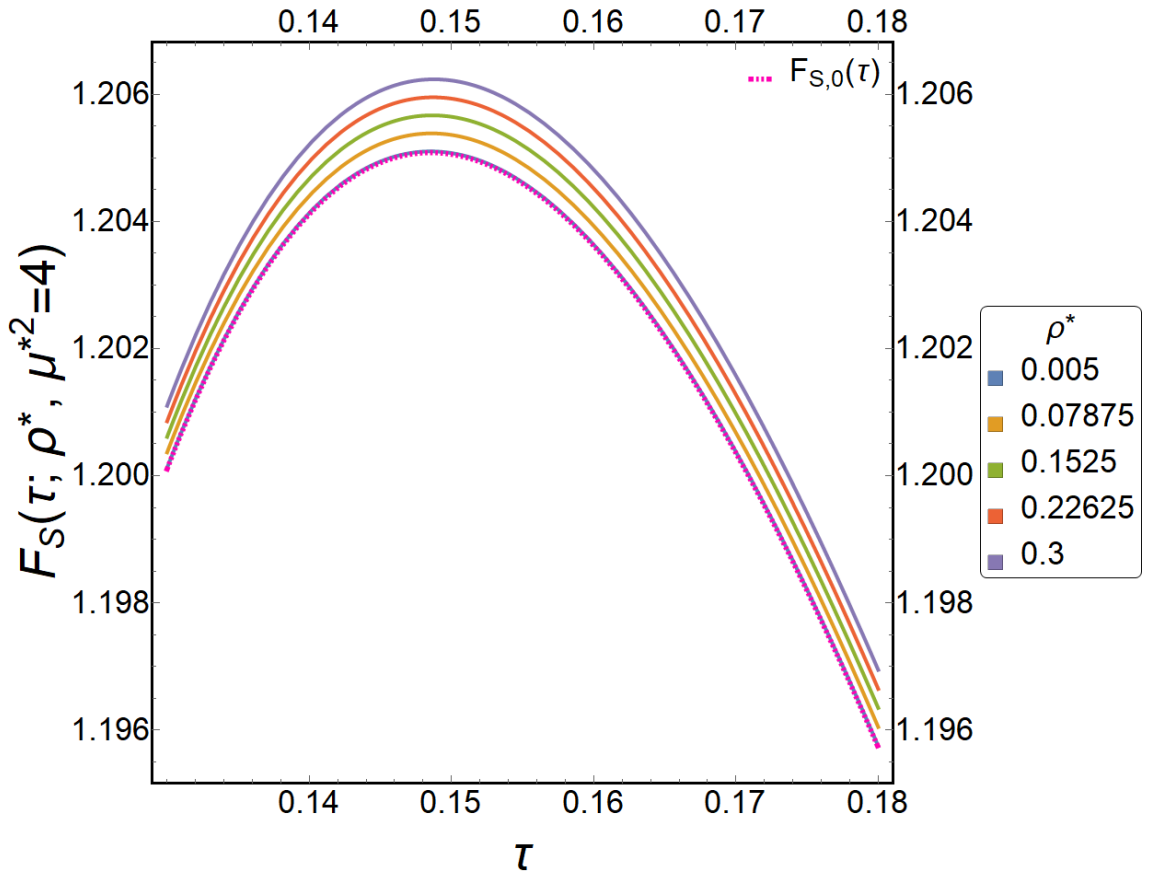


Figura 2.21: F_S vs. τ alrededor de sus valores máximos con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$.

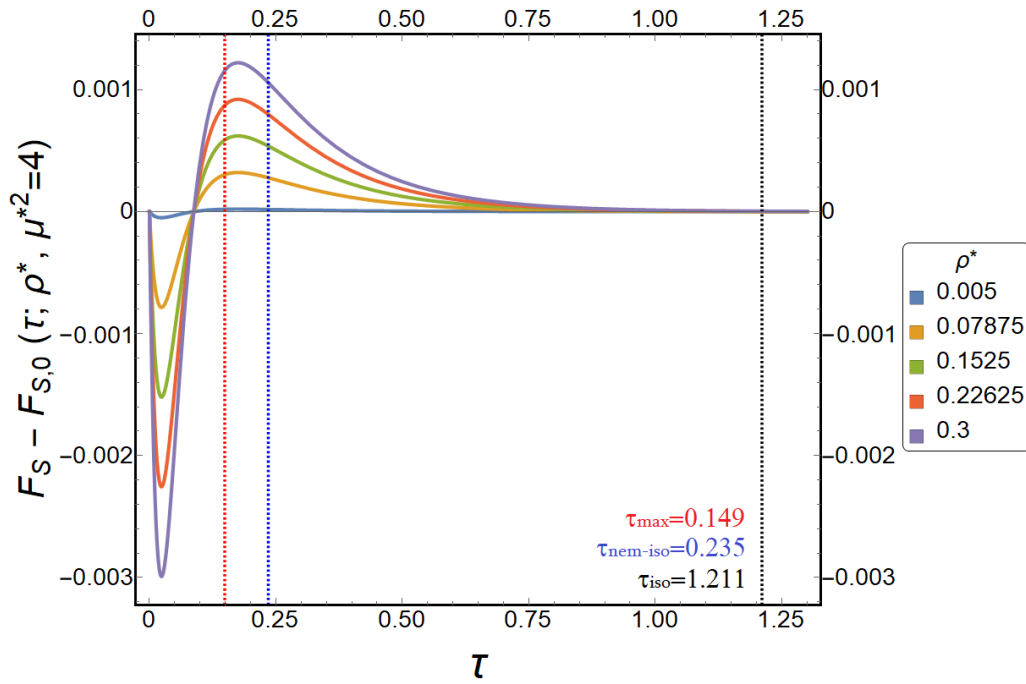


Figura 2.22: Diferencias $F_S - F_{S,0}$ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$.

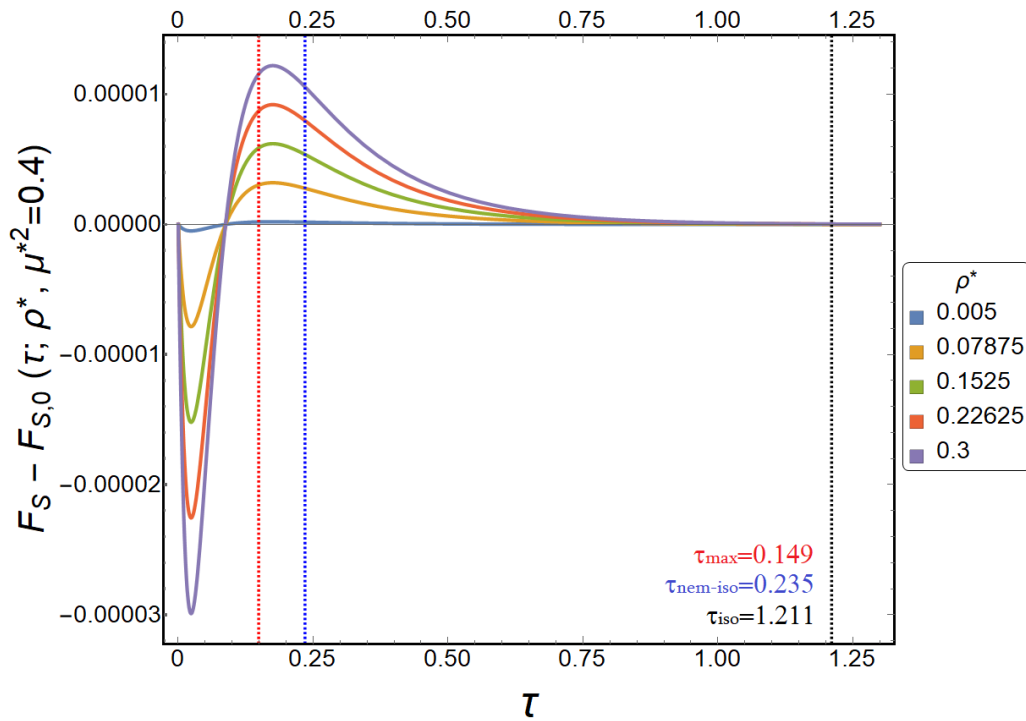


Figura 2.23: Diferencias $F_S - F_{S,0}$ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 0.4$.

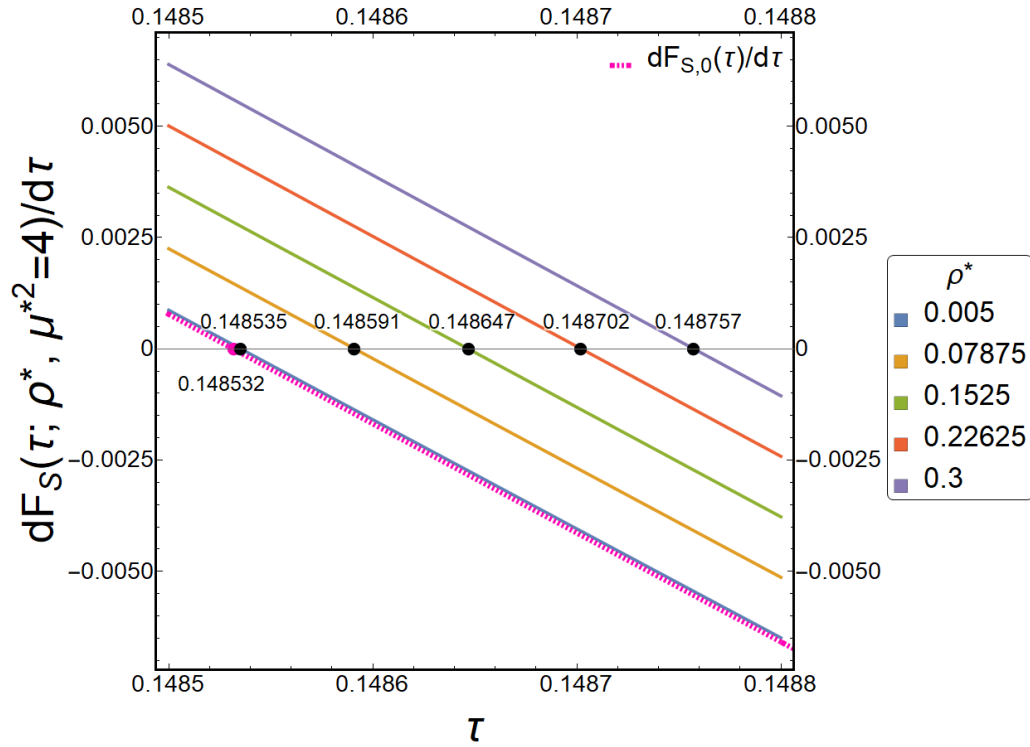


Figura 2.24: Derivada de F_S vs. τ y τ_{\max} para distintos valores de ρ^* y $\mu^{*2} = 4$.

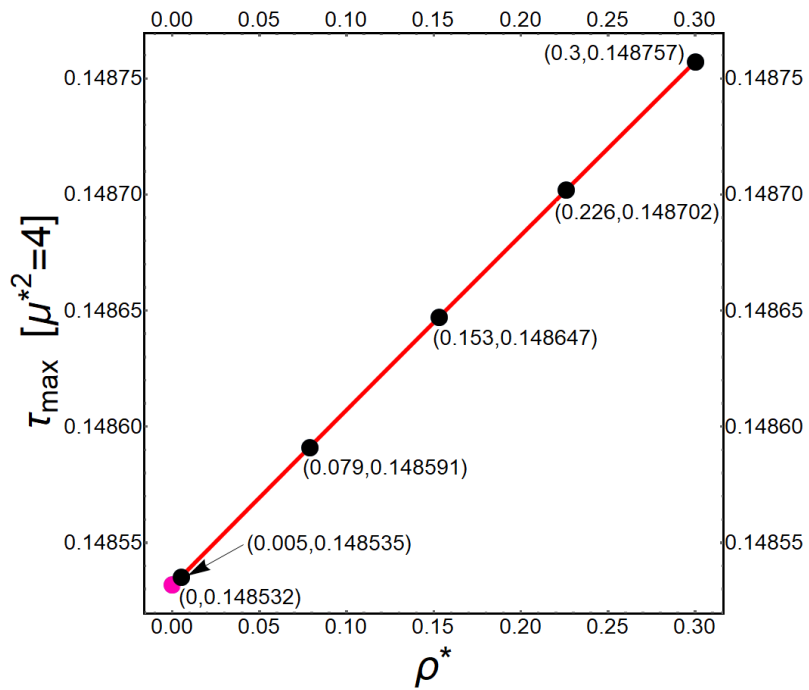


Figura 2.25: τ_{\max} vs ρ^* para distintos valores de ρ^* y $\mu^{*2} = 4$.

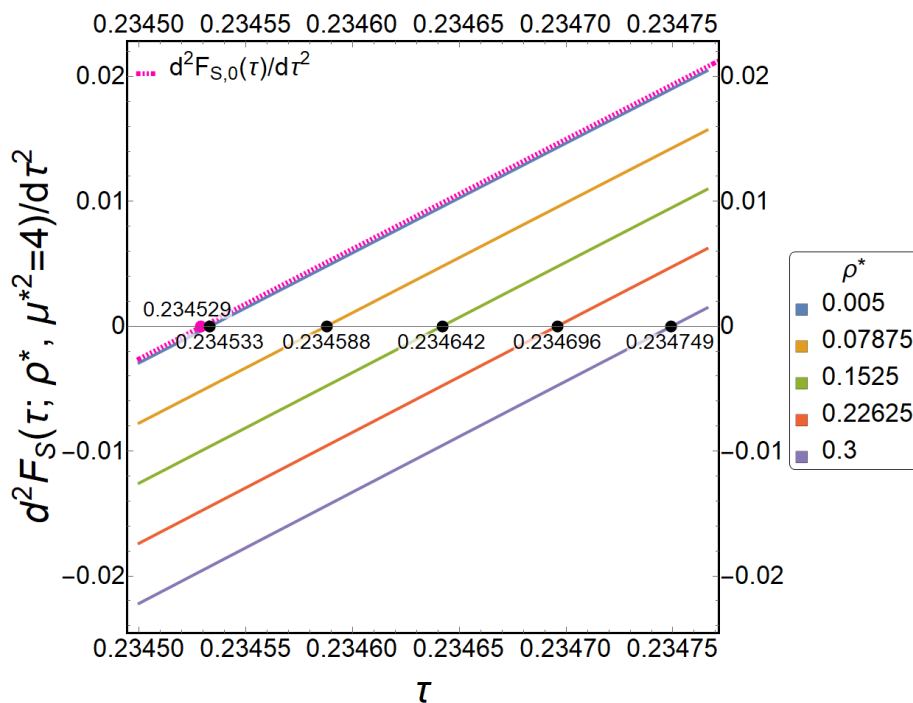


Figura 2.26: Segunda derivada de F_S vs. τ y $\tau_{\text{nem-iso}}$ para distintos valores de ρ^* y $\mu^{*2} = 4$.

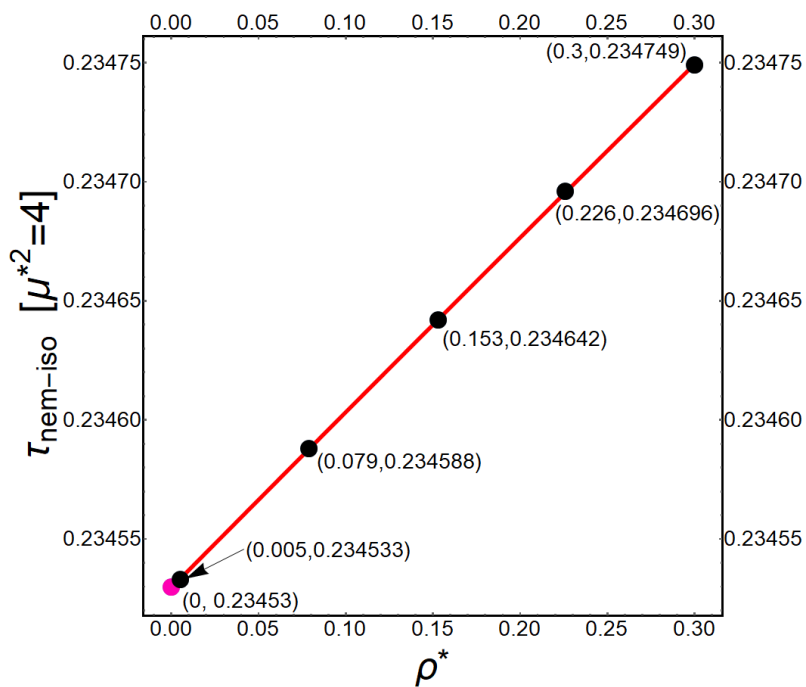


Figura 2.27: $\tau_{\text{nem-iso}}$ vs ρ^* para distintos valores de ρ^* y $\mu^{*2} = 4$.

presenta una dependencia lineal de ρ^* . El punto de color rosa representa el valor para el sistema sin interacciones ($\rho^* = 0$). La máxima diferencia de tiempos es aproximadamente 1.15×10^{-3} .

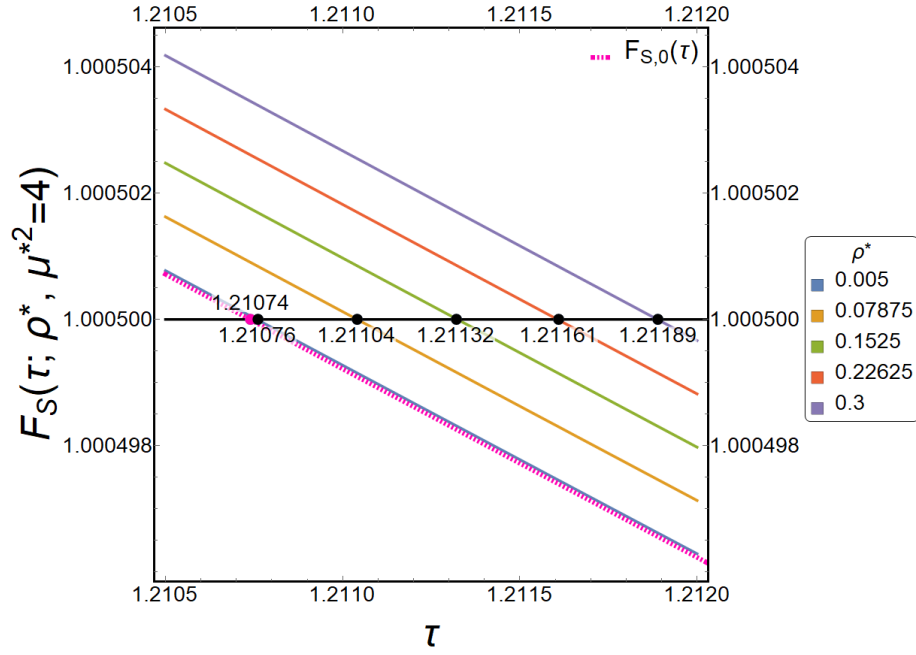


Figura 2.28: F_S vs. τ y τ_{iso} para distintos valores de ρ^* y $\mu^{*2} = 4$.

Físicamente, el retraso de los tiempos de relajación es un resultado natural de las interacciones en el sistema diluido: Para el caso sin interacciones, la difusión sucede más rápido debido a que no hay interacciones de otras partículas obstaculizando la difusión.

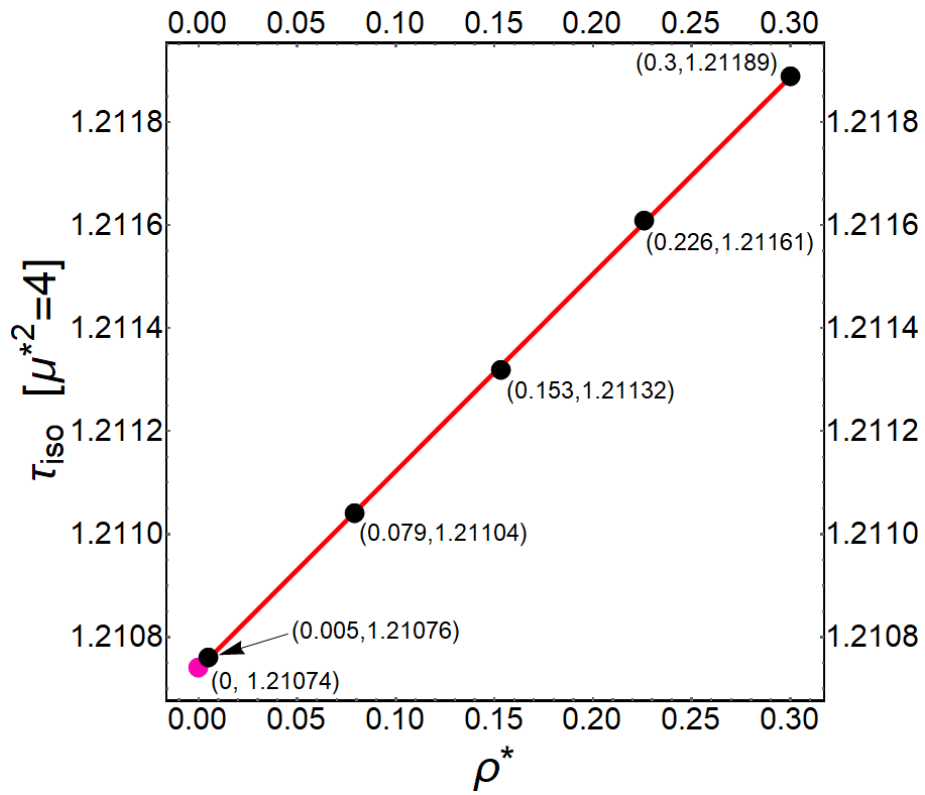


Figura 2.29: τ_{iso} vs ρ^* para distintos valores de ρ^* y $\mu^{*2} = 4$.

2.2.3. Distribución orientacional

Tiempos fijos

Las pdfs para los casos con y sin interacciones se evalúan en los tiempos relevantes de $F_{S,0}$, para $\mu^{*2} = 4$ (gráficas de las Figuras (2.30), (2.32), (2.34) y (2.36)). Para su comparación se grafican las diferencias $p - p_0$ (Figuras (2.31), (2.33), (2.35) y (2.37)). Como resultado, el sistema con interacciones muestra el mismo comportamiento *general* que en el que se desprecian: En tiempos cortos ($\tau = 0.01$) (Figura (2.30)) y en $\tau_{\max} \approx 0.149$ (Figura (2.32)), el sistema muestra una marcada tendencia a estar en la fase ordenada. En $\tau_{\text{nem-iso}} \approx 0.235$ (Figura (2.34)), el sistema con interacciones también comienza la transición hacia la fase isotrópica y las pdfs se vuelven simétricas hacia tiempos $\tau_{\text{iso}} \approx 1.211$ (2.36), mostrando la fase isotrópica del sistema. No obstante, las diferencias $p - p_0$ revelan un comportamiento interesante en el sistema con interacciones: A mayor concentración ρ^* , es más probable encontrar partículas orientadas con ángulos de inclinación “cercanos” a $\theta = 0$ y es menos probable encontrarlas con ángulos “cercanos” a $\theta = \pi$. El ángulo a partir del cual se diferencian estas regiones se traslada hacia la derecha conforme pasa el tiempo. Este comportamiento puede proporcionar una idea de lo que sucede en sistemas con concentraciones mayores, los cuales ya han sido estudiados experimentalmente o a través de simulaciones [2, 12, 5]. Por ejemplo, en la gráfica la Figura (2.37) se puede observar que, justo como la pdf para $\rho^* = 0.3$, la gráfica de las diferencias $p - p_0$ también lo es; confirmando que el sistema está a punto de llegar la fase isotrópica y por ello se encuentra más alejado de la pdf del equilibrio que sistemas con concentraciones menores. Similar a los resultados de propiedades anteriores, las diferencias son 100 veces más pequeñas para $\mu^{*2} = 0.4$, como se muestra en la gráfica de la Figura (2.38)

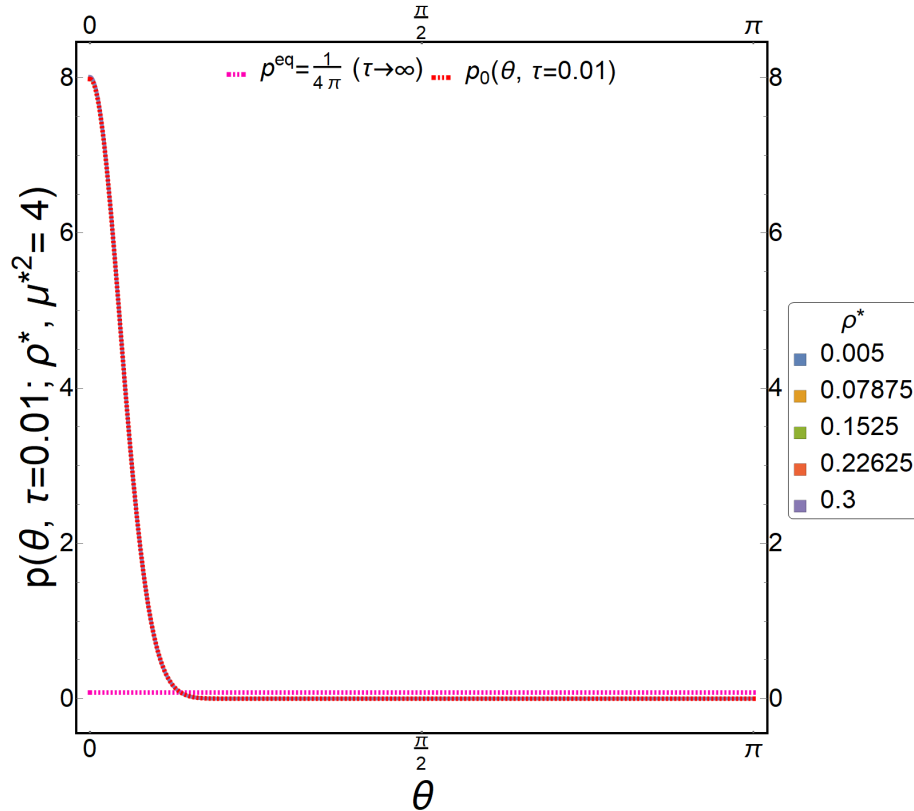


Figura 2.30: Distribución orientacional con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ en $\tau = 0.01$.

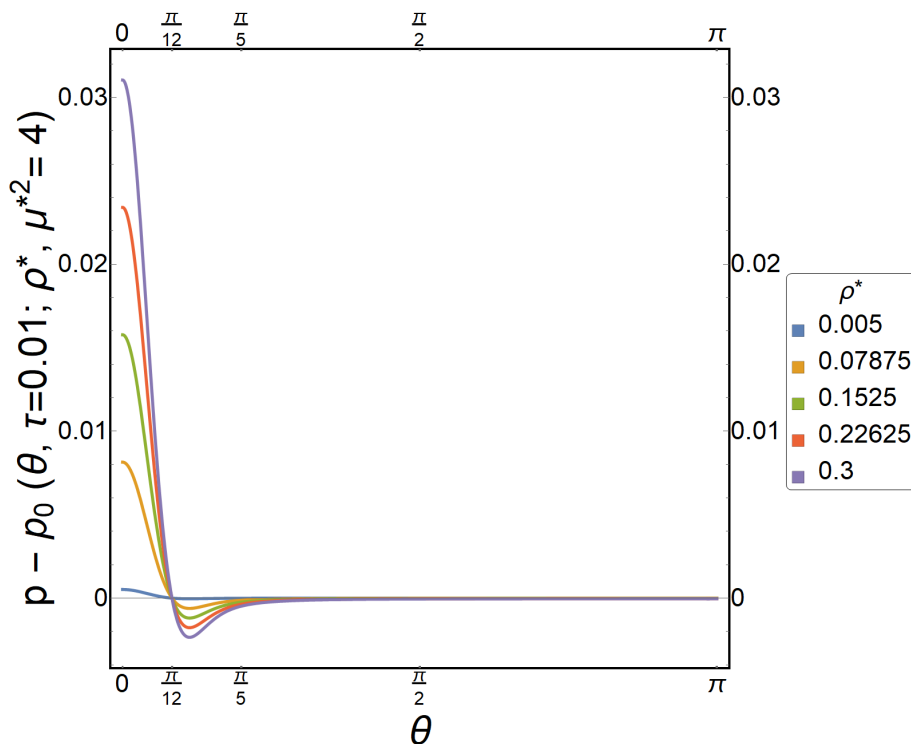


Figura 2.31: Diferencias $p - p_0$ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ en $\tau = 0.01$.

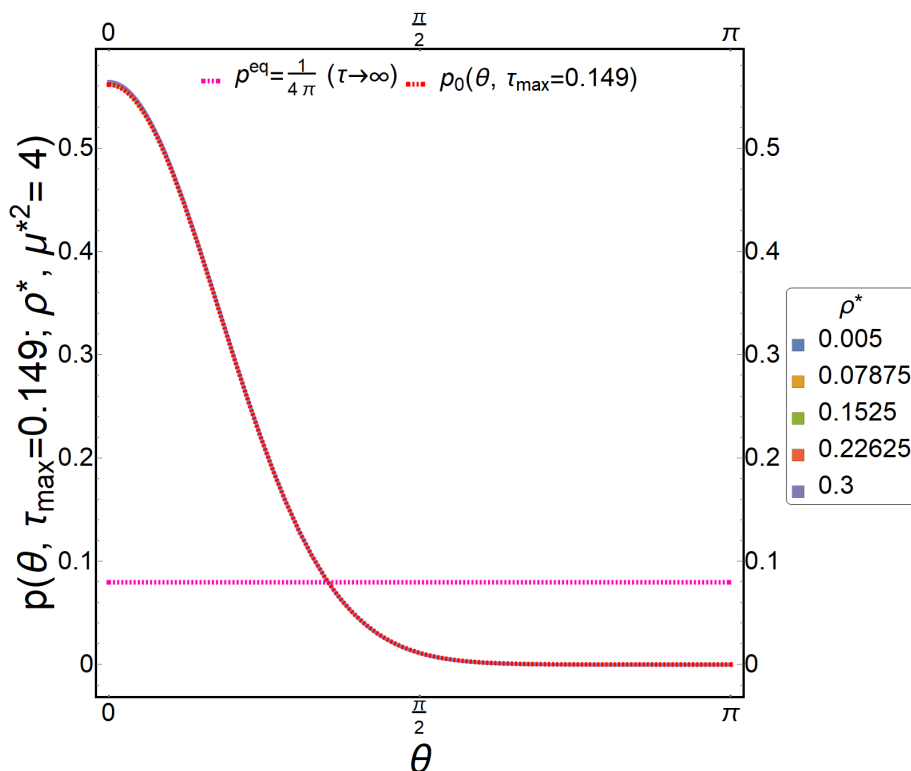


Figura 2.32: Distribución orientacional con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ en $\tau_{\max} = 0.149$.

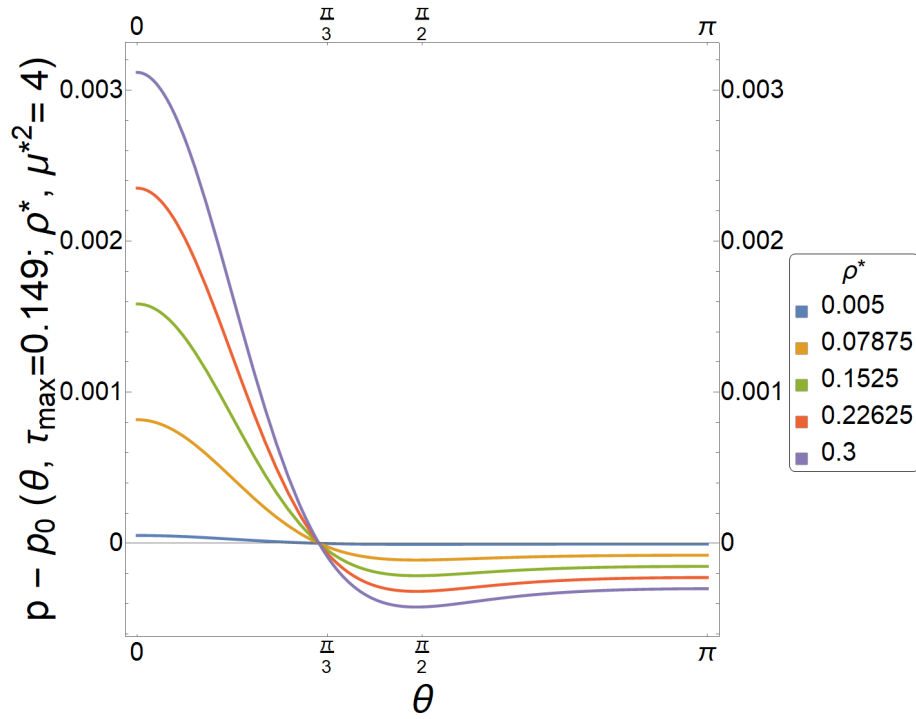


Figura 2.33: Diferencias $p - p_0$ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ en $\tau_{\max} = 0.149$.

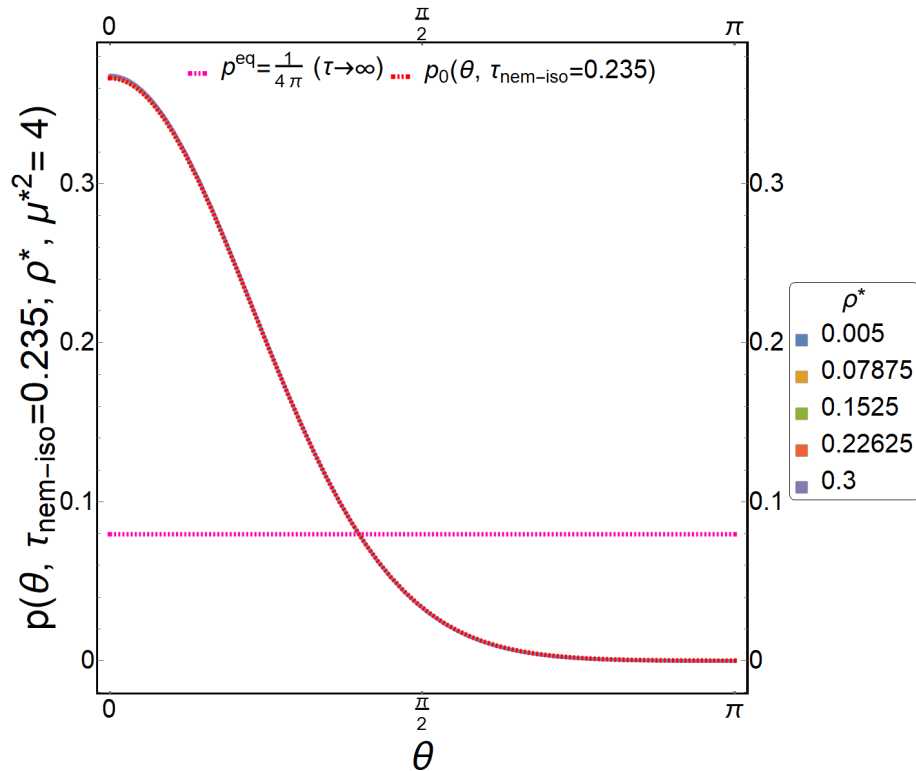


Figura 2.34: Distribución orientacional con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ en $\tau_{\text{nem-iso}} = 0.235$.

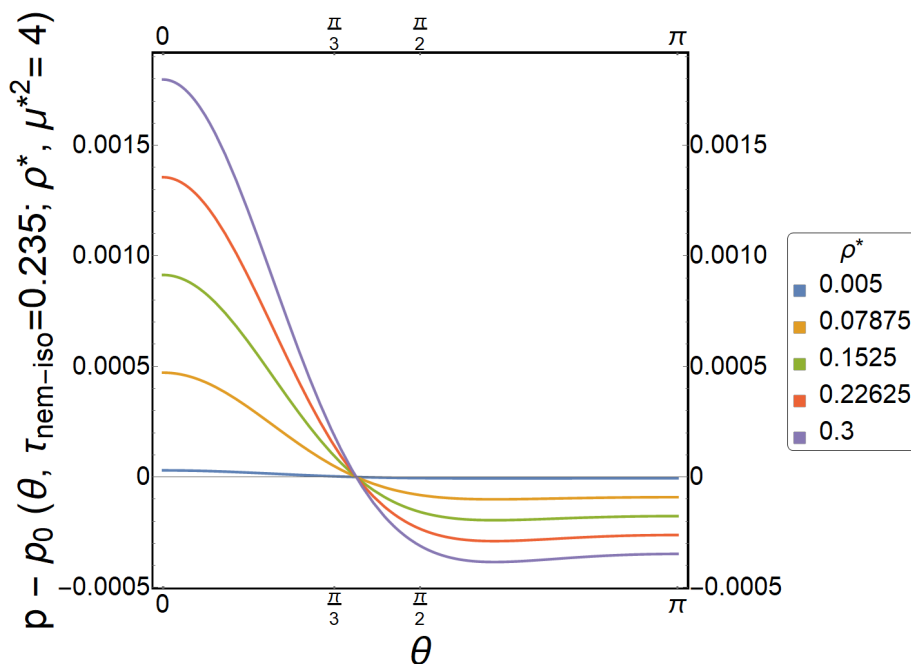


Figura 2.35: Diferencias $p - p_0$ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ en $\tau_{\text{nem-iso}} = 0.235$.

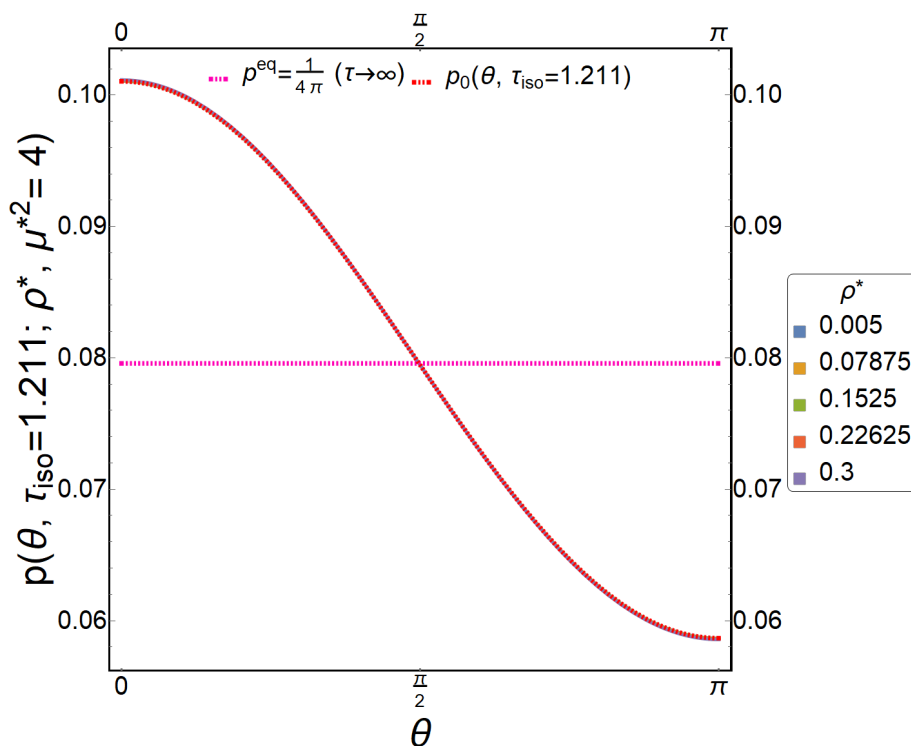


Figura 2.36: Distribución orientacional con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ en $\tau_{\text{iso}} = 1.211$.

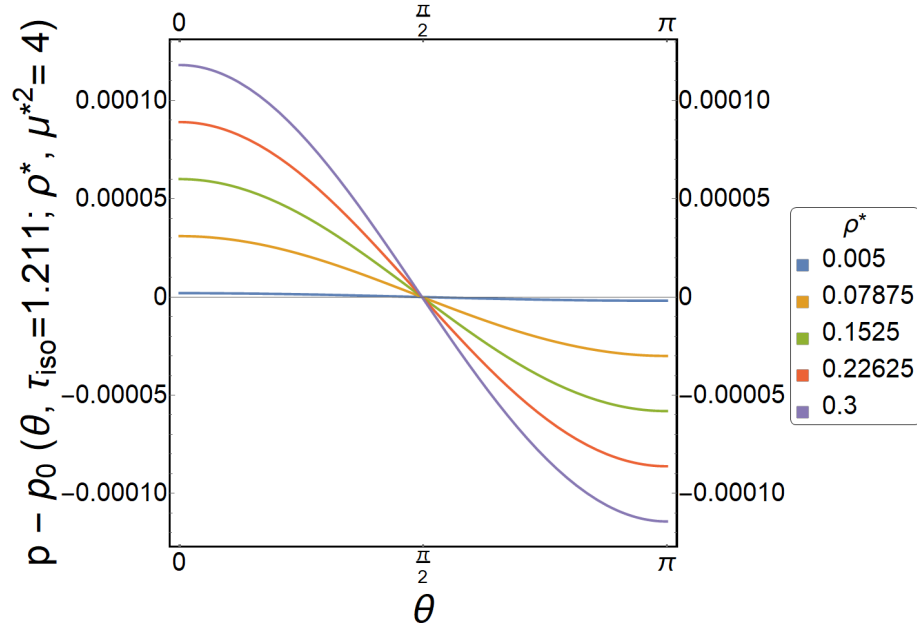


Figura 2.37: Diferencias $p - p_0$ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ en $\tau_{\text{iso}} = 1.211$.

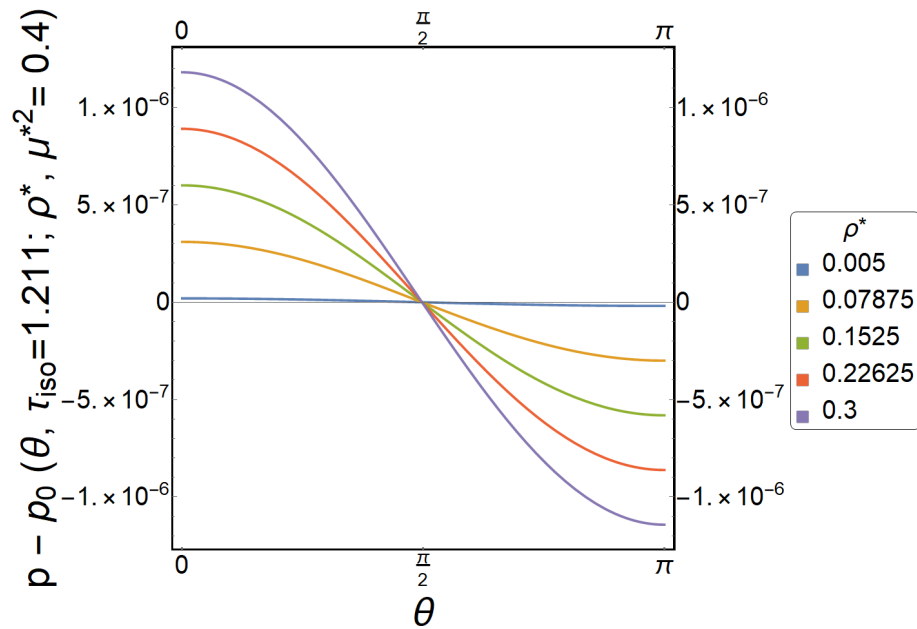


Figura 2.38: Diferencias $p - p_0$ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 0.4$ en $\tau_{\text{iso}} = 1.211$.

Concentración fija

Como muestra de la evolución de la pdf en tiempos relevantes de F_S se muestra el caso para un sistema cuya concentración es $\rho^* = 0.3$ y su momento dipolar al cuadrado es $\mu^{*2} = 4$. Para este sistema, los tiempos relevantes son $\tau_{\max} = 0.148757$, $\tau_{\text{nem-iso}} = 0.234749$ y $\tau_{\text{iso}} = 1.21189$. La gráfica de la Figura (2.39) muestra una comparación entre las pdfs de este sistema con las pdfs del sistema sin interacciones (líneas punteadas). Como ya se ha mencionado antes, tienen ligeras diferencias y también se observa la tendencia hacia la pdf del equilibrio $p_{\text{eq}} = 1/(4\pi)$ en las pdfs del caso diluido.

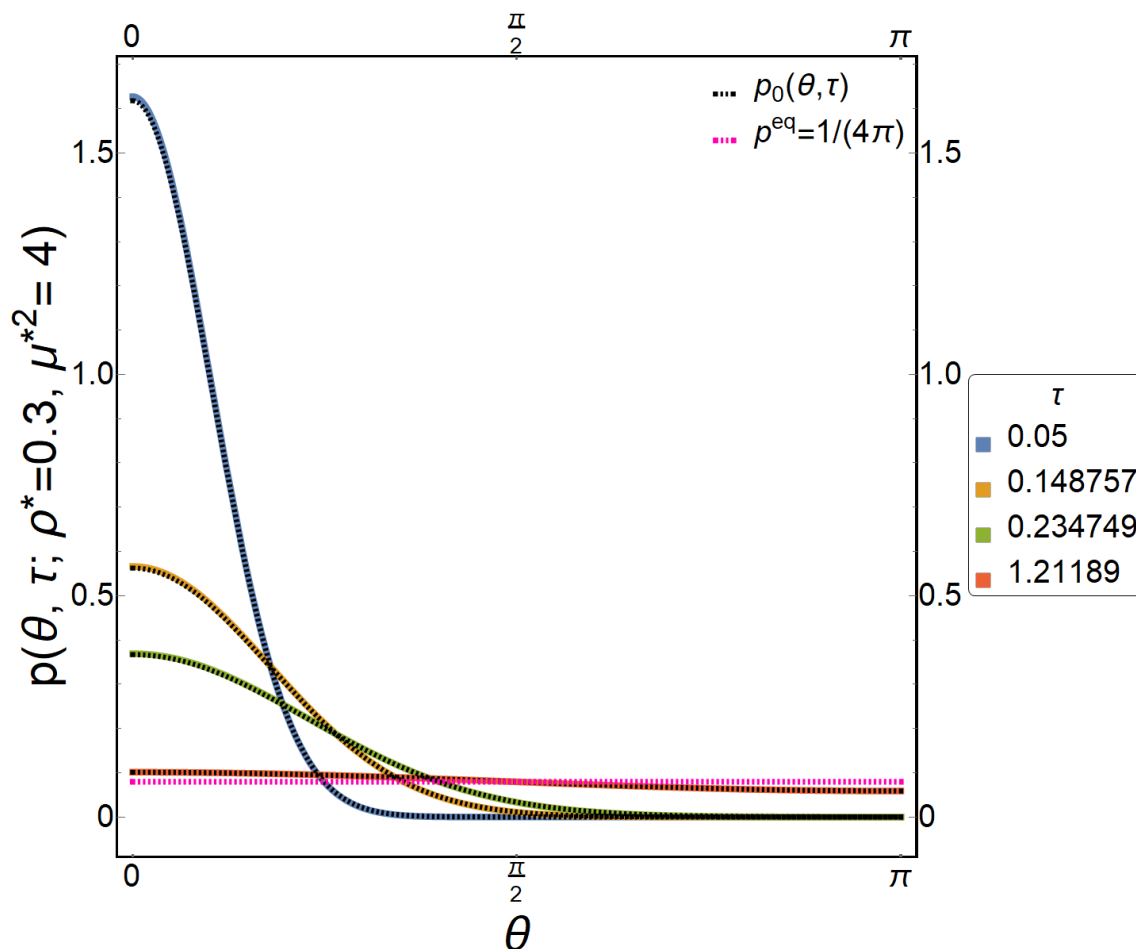


Figura 2.39: Distribuciones orientacionales p y con $\rho^* = 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ (líneas sólidas de colores) y p_0 (línea punteada negra).

2.2.4. Desplazamiento cuadrático medio rotacional

La gráfica de W_r para valores de concentración $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ se muestra en la Figura (2.40). Para todas las concentraciones, W_r presenta un comportamiento aparentemente idéntico al de $W_{r,0}$, sin puntos críticos tal y como muestran las gráficas la primera y la segunda derivada (Figuras (2.43) y (2.46), respectivamente) y creciendo de forma monótona hasta el límite geométrico $W_r \rightarrow 2$. Para este rango de concentraciones, la máxima diferencia entre el desplazamiento cuadrático medio con y sin interacciones es aproximadamente 0.007 (1.6 %) como se muestra

en la Figura (2.42). Se identifica el comportamiento $W_r < W_{r,0}$ todo el tiempo. Por lo tanto, para tiempos cortos, la pendiente de la recta a la que se aproximan los distintos W_r es menor a medida que aumenta la concentración ρ^* y $W_r < 4\tau$ (Figuras (2.41) y (2.44)), en un rango de 3.824 a 3.997 (de 0.075 % a casi 4.4 % de diferencia) a tiempos cortos en la escala difusiva (Figura 2.45). La gráfica de la Figura (2.45) muestra que la tasa de cambio de W_r es proporcional al valor de ρ^* . La contribución de las interacciones es aún más notable en la gráfica de la segunda derivada de W_r (Figura (2.46)), donde se observa que las diferencias entre las segundas derivadas se hacen prácticamente cero en $\tau_{\text{nem-iso}}$. Físicamente, estos resultados muestran que un sistema diluido dentro del rango estudiado realiza la difusión rotacional más lentamente que uno sin interacciones a tiempos cortos en la escala difusiva.

Adicionalmente, el análisis realizado en esta escala de tiempo permite establecer un rango teórico para μ^{*2} dentro del rango de concentraciones estudiado. Para ello, se verifica hasta qué valor de μ^{*2} , W_r presenta valores con significado físico. El análisis realizado predice que la máxima magnitud de μ^{*2} permitida es $\mu^{*2} = 18.49$ (aproximadamente 2.21 D). Las gráficas de W_r en $0 \leq \tau \leq 2$ y a tiempos cortos ($\tau \leq 0.1$) con este valor del momento dipolar se muestran en las Figuras (2.47) y (2.48), respectivamente. Como se aprecia en la gráfica de la Figura (2.49), las diferencias respecto a la difusión de una sola partícula son bastante más notables llegando a un máximo de aproximadamente 0.16 (34.5 % de diferencia).

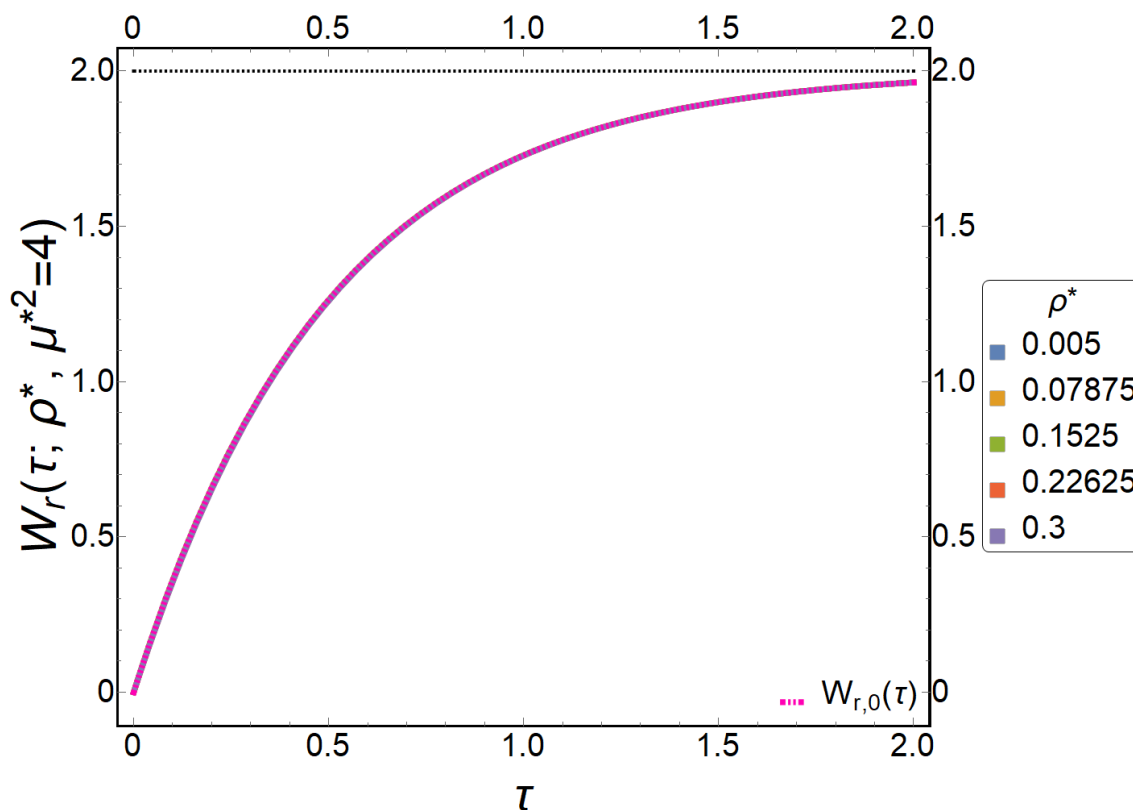


Figura 2.40: W_r vs. τ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$.

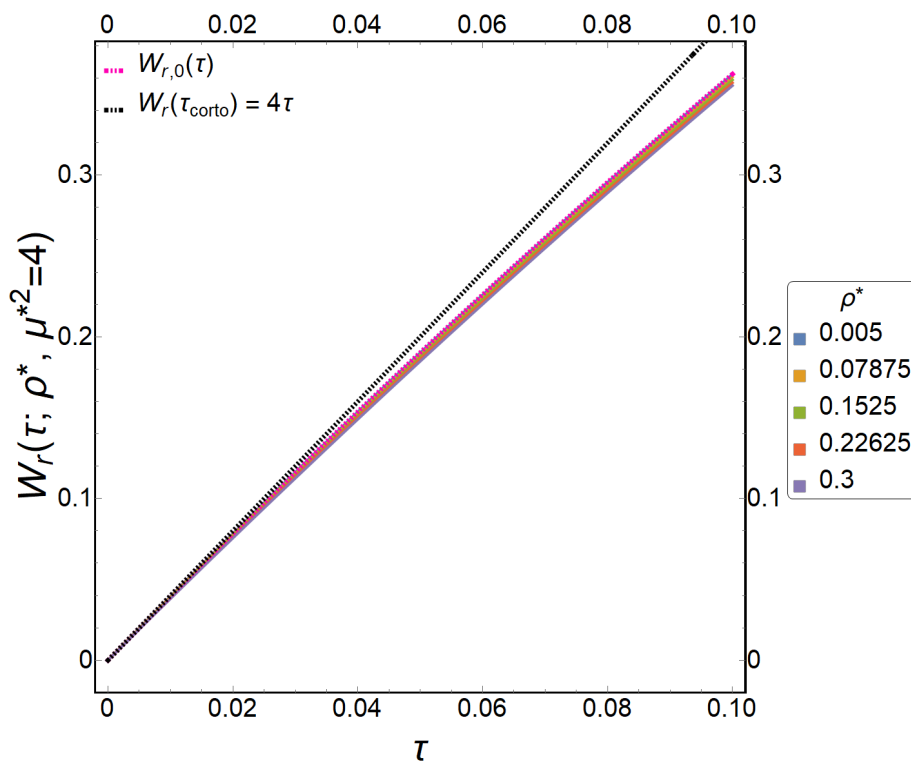


Figura 2.41: W_r vs. τ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$.

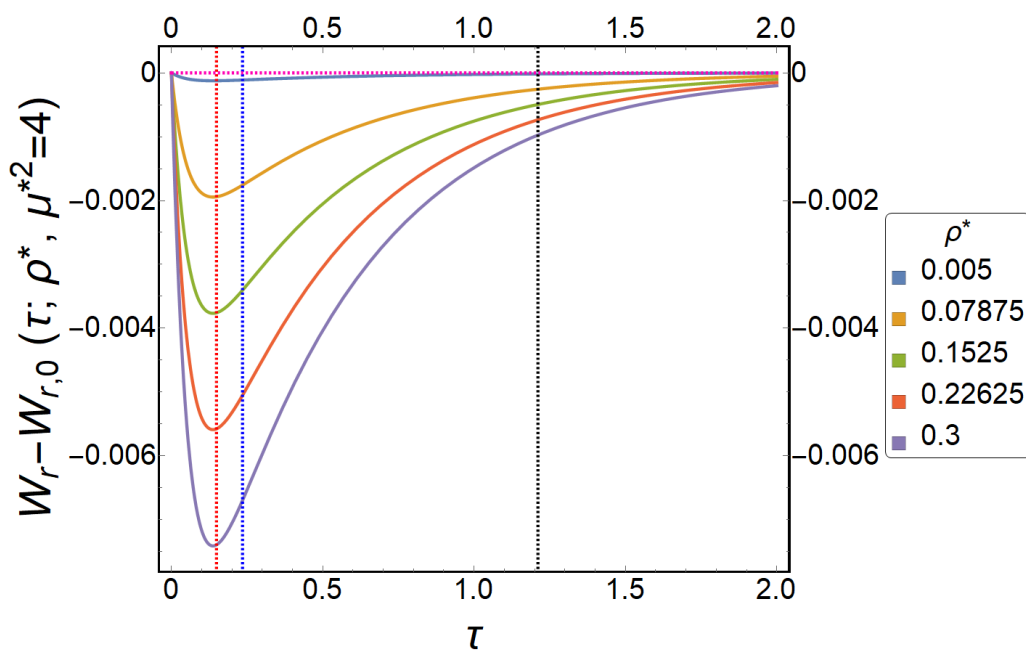


Figura 2.42: $W_r - W_{r,0}$ vs. τ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$.

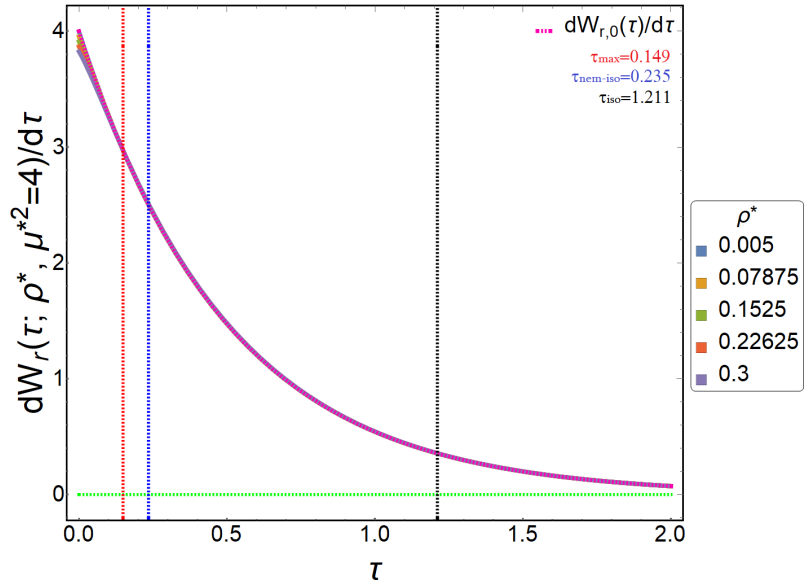


Figura 2.43: $dW_r/d\tau$ vs. τ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$.

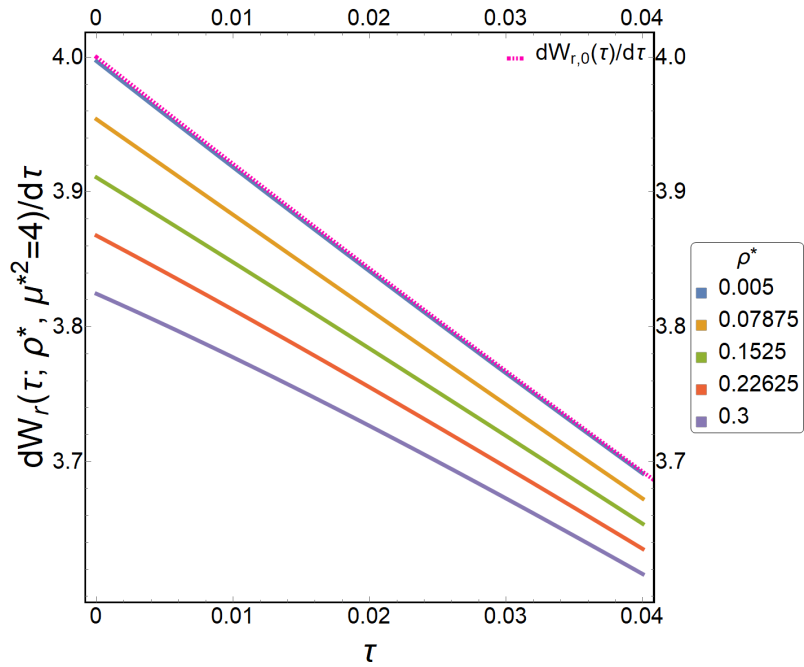


Figura 2.44: $dW_r/d\tau$ vs. τ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$ a tiempos cortos.

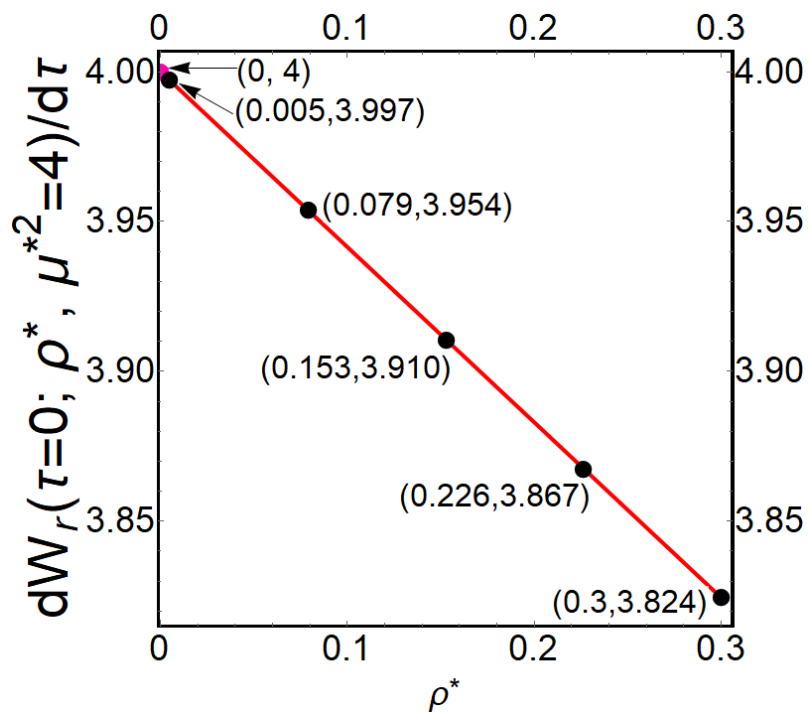


Figura 2.45: $dW_r/d\tau$ vs. ρ^* en $\tau \rightarrow 0$ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$, $\tau = 0$ y $\mu^{*2} = 18.49$.

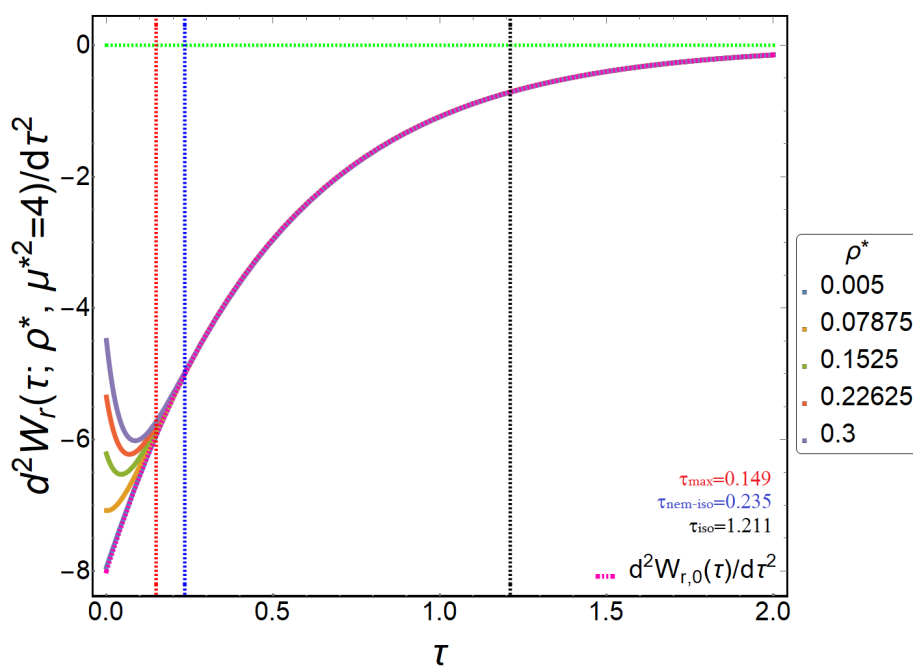


Figura 2.46: $d^2W_r/d\tau^2$ vs. τ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 4$.

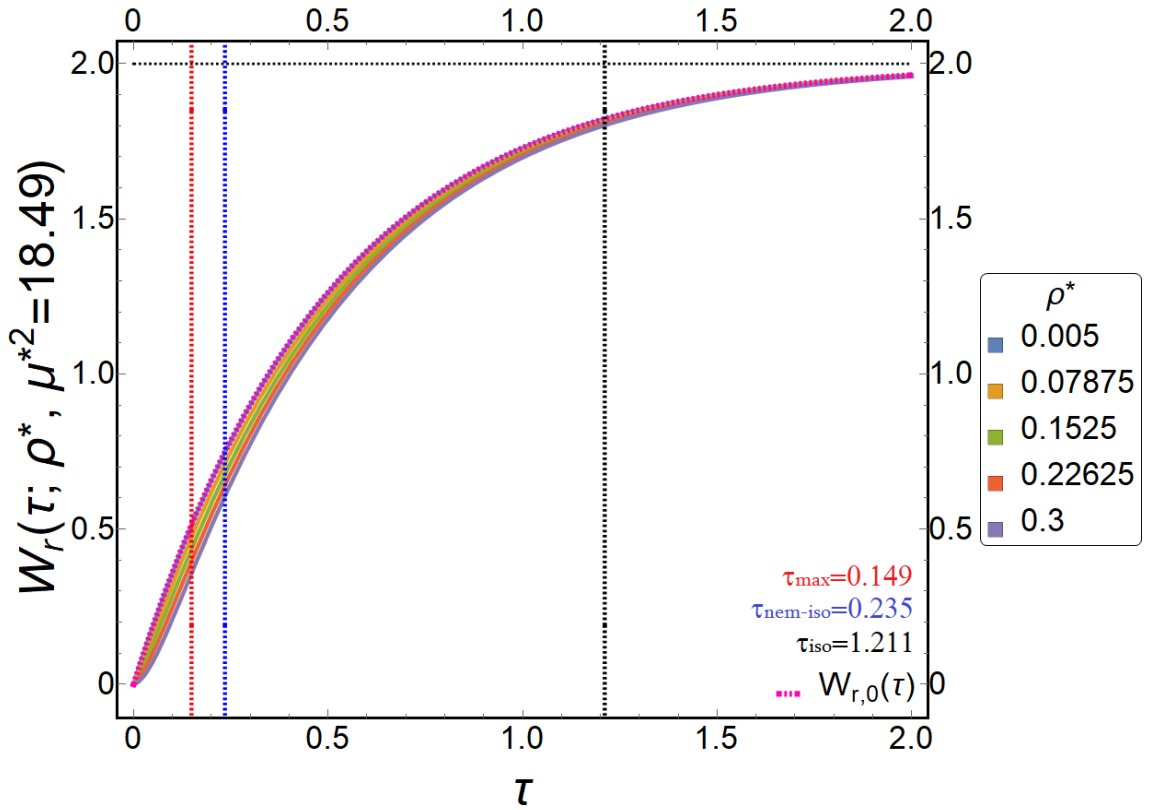


Figura 2.47: W_r vs. τ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 18.49$.

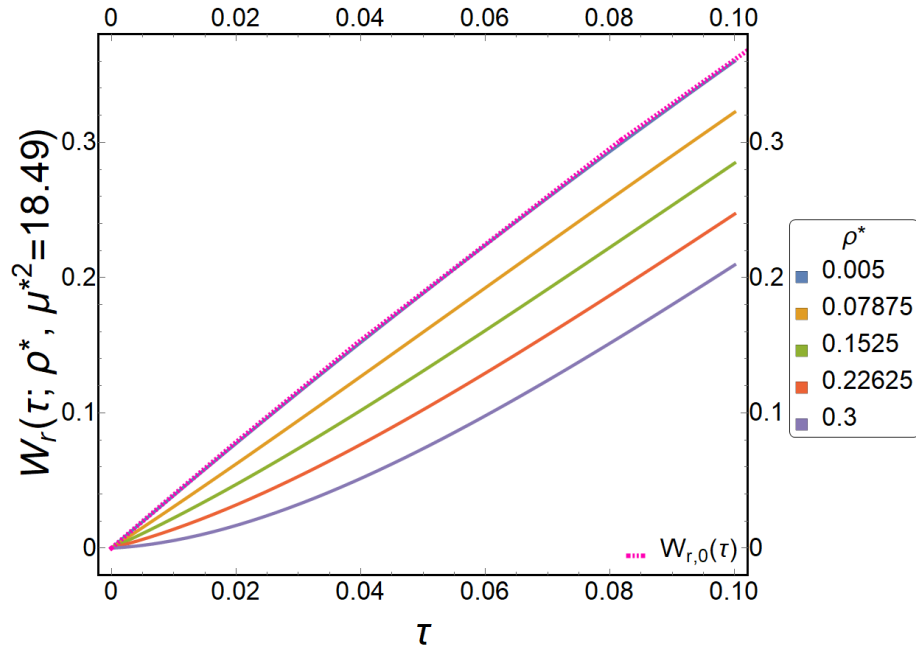


Figura 2.48: W_r vs. τ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 18.49$.

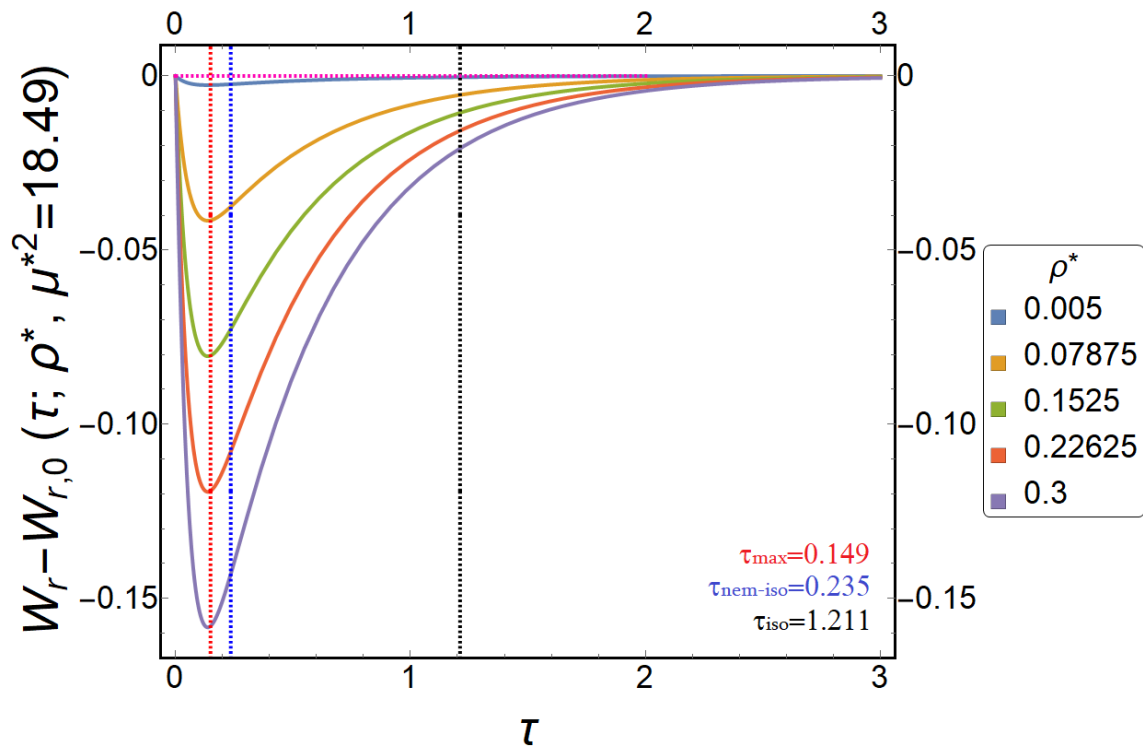


Figura 2.49: $W_r - W_{r,0}$ vs. τ con $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y $\mu^{*2} = 18.49$.

Conclusiones

En este trabajo se analizó el desplazamiento cuadrático medio rotacional y otras propiedades de un sistema coloidal dipolar diluido monodisperso conformado por partículas esféricas con un dipolo puntual incrustado en su centro de masa. Se usaron dos parámetros importantes: la densidad reducida ρ^* en el rango de 0.005 a 0.3 y los valores fijos del momento dipolar al cuadrado $\mu^{*2} = 4$ y $\mu^{*2} = 0.4$.

Utilizando el formalismo de Smoluchowski, se calculó el factor de estructura dinámico auto F_S y el desplazamiento cuadrático medio rotacional W_r , descritos en términos de los parámetros de orden $\langle P_l(\cos \theta) \rangle$ del sistema. Se encontró que el máximo, el cambio de curvatura y el punto donde el valor de F_S se aproxima a 1 fueron los tiempos relevantes en el proceso de relajación. Por otra parte, W_r permitió analizar si el proceso seguía el comportamiento difusivo para una partícula. Se consideró un tiempo adimensional definido como $\tau = D_r t$.

El primer resultado obtenido está relacionado con la pdf: a mayor concentración, se presenta un mayor orden orientacional. Esto significa que existe una mayor probabilidad de encontrar partículas “alineadas” en direcciones cercanas a la orientación inicial $\hat{u}(\tau = 0) = \hat{z}$. Aunque esta contribución es de apenas un 0.3% de diferencia máxima respecto a la pdf del caso sin interacciones, tiene efectos sobre el desplazamiento cuadrático medio rotacional.

Los tiempos de relajación del sistema sin interacciones se determinaron como $\tau_{\max} \approx 0.149$ (tiempo en el que F_S es máximo), $\tau_{\text{nem-iso}} \approx 0.235$ (cambio de curvatura de F_S , que se identifica como el tiempo en que el sistema comienza la relajación) y $\tau_{\text{iso}} \approx 1.211$ (tiempo en el que el sistema completa la relajación hacia la fase isotropa). En el caso del sistema diluido, se encontró que estos tiempos dependen linealmente de la concentración ρ^* . Por lo tanto, la presencia de interacciones “retrasa” los tiempos de relajación relevantes en comparación con los del sistema sin interacciones con diferencias del orden de $\Delta\tau = 10^{-4}$ y 10^{-3} .

Además, se encontró que las interacciones en el sistema diluido también son significativas en la difusión rotacional del sistema coloidal dipolar a tiempos cortos, determinadas a través de W_r . En la escala difusiva, esta cantidad crece de forma monótona con una tasa de cambio menor que la del sistema sin interacciones (de 3.824 a 3.997 o de 0.075% a casi 4.4% de diferencia). Por lo tanto, el sistema diluido no cumple la relación $W_r(\tau) = 4\tau$ para $\tau \ll 1$, que describe la relación entre la difusión rotacional y la traslacional en un plano para el movimiento browniano rotacional de una sola partícula [7]. En consecuencia, la relajación rotacional del sistema diluido no sigue el comportamiento difusivo de una partícula en tiempos cortos en la escala difusiva.

Finalmente, el análisis realizado en esta escala de tiempo permitió establecer un rango teórico para μ^{*2} dentro del rango de concentraciones estudiado mediante el comportamiento de W_r . El valor máximo al que el sistema sigue considerándose diluido es $\mu^{*2} = 18.49$ (aproximadamente 2.21 D) para el cual la máxima diferencia respecto a $W_{r,0}$ es de un 34.5%.

La importancia de estos resultados es que marcan una pauta para investigaciones de sistemas complejos que vayan más allá del límite de bajas concentraciones, sean polidispersos, que tomen en cuenta las interacciones hidrodinámicas o que involucren partículas con otra geometría. Además, pueden ser puestos a prueba mediante simulaciones computacionales y experimentos que midan el desplazamiento cuadrático medio rotacional.

Apéndice A

Cálculo de propiedades

A.1. Distribución orientacional

A.1.1. Sistema sin interacciones

En el caso orientacional de un sistema de partículas sin interacciones, la ecuación de Smoluchowski se reduce a

$$\frac{\partial}{\partial \tau} p_0(\hat{u}, \tau) = \hat{\mathcal{R}}^2 p_0(\hat{u}, \tau) \quad (\text{A.1})$$

Se tiene la condición inicial de que la orientación de las partículas sea $\hat{u}(0) = \hat{z}$. Esto es

$$p_0(\hat{u}, \tau = 0) = \delta(\hat{u} - \hat{z}) \quad (\text{A.2})$$

Se propone que la solución sea una expansión en serie de armónicos esféricos,

$$p_0(\hat{u}, \tau) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm}(\tau) Y_{lm}(\hat{u}) \quad (\text{A.3})$$

Sustituyendo en la Ec. (A.1), se obtiene la ecuación de movimiento para los coeficientes $\alpha_{lm}(\tau)$

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{d}{dt} \alpha_{lm}(\tau) Y_{lm}(\hat{u}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm}(\tau) [-l(l+1)] Y_{lm}(\hat{u}) \quad (\text{A.4})$$

donde se ha usado que los armónicos esféricos son eigenfunciones del operador $\hat{\mathcal{R}}^2$,

$$\hat{\mathcal{R}}^2 Y_{lm}(\hat{u}) = -l(l+1) Y_{lm}(\hat{u}) \quad (\text{A.5})$$

Por lo tanto, se obtiene la siguiente ecuación diferencial para los coeficientes α_{lm} ,

$$\frac{d}{d\tau} \alpha_{lm}(\tau) = -l(l+1) \alpha_{lm}(\tau) \quad (\text{A.6})$$

cuya solución es

$$\alpha_{lm}(\tau) = \exp\{-l(l+1)\tau\} \alpha_{lm}(\tau = 0) \quad (\text{A.7})$$

Así, para el tiempo $\tau = 0$, se tiene que la solución de la Ec. (A.1) es

$$p_0(\hat{u}, \tau = 0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm}(\tau = 0) Y_{lm}(\hat{u}) = \delta(\hat{u} - \hat{z}) \quad (\text{A.8})$$

APÉNDICE A. CÁLCULO DE PROPIEDADES
A.1. DISTRIBUCIÓN ORIENTACIONAL

Usando la relación de cerradura

$$\delta(\hat{u} - \hat{u}') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{u}') Y_{lm}(\hat{u}) \quad (\text{A.9})$$

(donde * representa el conjugado complejo), se obtiene

$$\alpha_{lm}(\tau = 0) = Y_{lm}^*(\hat{z}) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_{lm}(1) \quad (\text{A.10})$$

donde P_{lm} son los polinomios de Legendre asociados evaluados en 1. Los únicos coeficientes diferentes de cero son aquellos con $m = 0$. Por lo tanto, la pdf para el caso orientacional en un sistema con partículas coloidales no interactuantes es

$$\begin{aligned} p_0(\theta, \tau) &= \sum_{l=0}^{\infty} \exp\{-l(l+1)\tau\} Y_{l0}(\hat{z}) Y_{l0}(\hat{u}) \\ &= \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\{-l(l+1)\tau\} P_l(\cos\theta) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

donde $P_l(\cos\theta)$ es el polinomio de Legendre de orden l .

A.1.2. Sistema con interacciones

Para partículas interactuantes en un sistema diluido, la ecuación de Smoluchowski toma la forma

$$\frac{\partial}{\partial \tau} p(\hat{u}_1, \tau) = \hat{\mathcal{R}}_1^2 p(\hat{u}_1, \tau) - \bar{\rho} \beta \hat{\mathcal{R}}_1 p_0(\hat{u}_1, \tau) \cdot \oint d\hat{u}_2 \vec{T}_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2) p_0(\hat{u}_2, \tau) \quad (\text{A.12})$$

donde $\bar{\rho} \vec{T}_1$ es la torca sobre la partícula 1, promediada sobre las coordenadas de posición del resto de partículas,

$$\bar{\rho} \vec{T}_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = -\bar{\rho} \int d\vec{r} \left[\hat{\mathcal{R}}_1 V_{\text{DD}}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \right] \exp\{-\beta V_{\text{DD}}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)\} \quad (\text{A.13})$$

donde V_{DD} es el potencial de interacción dipolar de la Ec. (1.79), mientras que p_0 denota una pdf para un solo cuerpo cuya forma es la de la Ec. (A.11),

$$\begin{aligned} p_0(\theta_1, t) &= \sum_{j=0}^{\infty} \exp\{-j(j+1)\tau\} Y_{j0}^*(\hat{z}) Y_{j0}^1 \\ p_0(\theta_2, t) &= \sum_{k=0}^{\infty} \exp\{-k(k+1)\tau\} Y_{k0}^*(\hat{z}) Y_{k0}^2 \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Para resolver la ecuación, se propone que el segundo término del lado derecho de (A.12) sea una expansión en serie de armónicos esféricos de la forma

$$\beta \hat{\mathcal{R}}_1 p_0(\hat{u}_1, \tau) \cdot \oint d\hat{u}_2 \vec{T}_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2) p_0(\hat{u}_2, \tau) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \gamma_{lm}(\tau) Y_{lm}^1 \quad (\text{A.15})$$

Usando la ortonormalidad de los armónicos esféricos,

$$\oint d\hat{u} Y_{lm}^*(\hat{u}) Y_{l'm'}(\hat{u}) = \delta_{lm} \delta_{l'm'}, \quad (\text{A.16})$$

APÉNDICE A. CÁLCULO DE PROPIEDADES
A.1. DISTRIBUCIÓN ORIENTACIONAL

se obtienen los coeficientes γ_{lm} ,

$$\gamma_{lm}(\tau) = \beta \oint d\hat{u}_1 Y_{lm}^{*1} \hat{\mathcal{R}}_1 p_0(\hat{u}_1, \tau) \cdot \oint d\hat{u}_2 \vec{T}_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2) p_0(\hat{u}_2, \tau) \quad (\text{A.17})$$

Integrando por partes sobre la integral respecto a \hat{u}_1 , se obtiene

$$\gamma_{lm}(\tau) = -\beta \oint d\hat{u}_1 \left[\hat{\mathcal{R}}_1 Y_{lm}^{*1} \right] p_0(\hat{u}_1, \tau) \cdot \oint d\hat{u}_2 \vec{T}_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2) p_0(\hat{u}_2, \tau) \quad (\text{A.18})$$

También se propone que la solución sea una serie de armónicos esféricos como la de la Ec. (A.3),

$$p(\hat{u}_1, \tau) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm}(\tau) Y_{lm}^1 \quad (\text{A.19})$$

Sustituyendo esta serie y la de la Ec. (A.15) sobre (A.12) y comparando los coeficientes se obtiene un sistema desacoplado de ecuaciones lineales no homogéneas para los coeficientes de la pdf

$$\frac{d}{d\tau} \alpha_{lm}(\tau) + l(l+1) \alpha_{lm}(\tau) = -\bar{\rho} \gamma_{lm}(\tau) \quad (\text{A.20})$$

para $l = 0, 1, \dots$ y $m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$. De la teoría de ecuaciones lineales, se tiene que la solución general para los coeficientes $\alpha(t)$ es

$$\alpha_{lm}(\tau) = C_{lm} \exp\{-l(l+1)\tau\} - \bar{\rho} \int_0^\tau \exp\{-l(l+1)(\tau - \tau')\} \gamma_{lm}(\tau') d\tau' \quad (\text{A.21})$$

Las constantes C_{lm} pueden encontrarse mediante la condición inicial para la pdf,

$$p(\hat{u}_1, \tau = 0) = \delta(\hat{u}_1 - \hat{z}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm} Y_{lm}^1 \quad (\text{A.22})$$

y la relación de cerradura para la delta de Dirac y los armónicos esféricos de la Ec. (A.9) que se usó para el caso sin interacciones. Así,

$$C_{lm} = Y_{lm}^*(\hat{z}) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_{lm}(1) \quad (\text{A.23})$$

donde las únicas constantes distintas de cero son aquellas con $m = 0$,

$$C_{l0} = Y_{l0}^*(\hat{z}) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \quad (\text{A.24})$$

Torca $\bar{\rho} \vec{T}_1$

Considerando que el sistema está diluido, solo se tomará en cuenta una expansión a primer orden de la exponencial de Boltzmann, $\exp\{-\beta V_{\text{DD}}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)\} \approx 1 - \beta V_{\text{DD}}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)$. De esta manera, se tiene

$$\bar{\rho} \vec{T}_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = -\bar{\rho} \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \oint d\hat{u}_r \left[\hat{\mathcal{R}} V_{\text{DD}}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \right] (1 - \beta V_{\text{DD}}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)) \quad (\text{A.25})$$

Sustituyendo la expansión en armónicos esféricos del potencial de interacción dipolar de la Ec. (1.79) y haciendo las simplificaciones correspondientes, se obtiene

$$\bar{\rho} \vec{T}_1(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = K \sum_{\substack{m_1 m_2 m \\ m'_1 m'_2}} C(112; m_1 m_2 m) C(112; m'_1 m'_2 m) (-1)^m \left[\hat{\mathcal{R}}_1 Y_{1m_1}^1 \right] Y_{1m'_2}^1 Y_{1m_2}^2 Y_{1m'_2}^2 \quad (\text{A.26})$$

APÉNDICE A. CÁLCULO DE PROPIEDADES
A.1. DISTRIBUCIÓN ORIENTACIONAL

donde $K = 8\pi\beta\bar{\rho}\mu^4/(45\epsilon^2\sigma^3)$. La expresión para la torca puede simplificarse tomando en cuenta solo aquellos términos que no se harán cero al ser integrados con $p_0(\hat{u}_2, \tau)$. De esta manera, solo se mantienen los subíndices $m_2 = -m'_2 = -1, 0, 1$ en una *torca efectiva* $\bar{\rho}\vec{T}^{\text{ef}}$,

$$\bar{\rho}\vec{T}^{\text{ef}}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = K \sum_{\substack{m_1 m_2 m \\ m'_1}} C(112; m_1 m_2 m) C(112; m'_1 m_2 m) (-1)^m \left[\hat{\mathcal{R}}_1 Y_{1m_1}^1 \right] Y_{1m'_1}^1 Y_{1m_2}^2 Y_{1m_2}^2 \quad (\text{A.27})$$

A continuación, es necesario desarrollar las aplicaciones del operador de rotación $\hat{\mathcal{R}}_1$ sobre los armónicos esféricos usando las expresiones análogas de las componentes cartesianas del operador de momento angular orbital cuántico para el caso clásico [34]

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_x Y_{lm} &= \frac{1}{2} \left[\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l, m+1} + \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{l, m-1} \right] \\ \mathcal{R}_y Y_{lm} &= -\frac{i}{2} \left[\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l, m+1} - \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{l, m-1} \right] \\ \mathcal{R}_z Y_{lm} &= m Y_{lm} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Se obtiene

$$\bar{\rho}\vec{T}^{\text{ef}}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = \frac{\sqrt{2}}{12} K \left[\left(Y_{11}^1 + Y_{1\bar{1}}^1 \right) \hat{x} - i \left(Y_{11}^1 - Y_{1\bar{1}}^1 \right) \hat{y} \right] Y_{10}^1 \left[\left(Y_{10}^2 \right)^2 + Y_{1\bar{1}}^2 Y_{11}^2 \right] \quad (\text{A.29})$$

Coefficientes γ_{lm}

Sustituyendo la expresión para la torca en la Ec. (A.18), usando nuevamente (A.28), se obtiene que los únicos coeficientes γ_{lm} relevantes son aquellos con $m = 0$ y

$$\bar{\rho}\gamma_{l0}(\tau) = -\frac{\sqrt{2}}{24} \beta K \sqrt{l(l+1)} \left\langle \left(Y_{1\bar{1}}^1 Y_{11}^1 + Y_{11}^1 Y_{1\bar{1}}^1 \right) Y_{10}^1 \right\rangle_0 \left\langle \left(Y_{10}^2 \right)^2 + Y_{1\bar{1}}^2 Y_{11}^2 \right\rangle_0 \quad (\text{A.30})$$

donde la notación $\langle \dots \rangle_0$ se refiere a promedios tomados con respecto a la pdf p_0 sin interacciones correspondiente. Estos promedios de ensamble pueden simplificarse usando las expansiones (A.14) de las pdfs para una partícula y las propiedades de los armónicos esféricos bajo integración; a saber, las fórmulas de Gaunt y de Veverka (Ecuaciones (B.1) y (B.2)) [31, 35]. Se obtiene,

$$\bar{\rho}\gamma_{l0}(\tau) = -\beta K \frac{l(l+1) + 1}{8\sqrt{3\pi}(2l+5)} C(2, l, l+2; 1\bar{1}0) C(2, l, l+2; 000) \exp \{ -(l(l+5) + 12)\tau \} \quad (\text{A.31})$$

Finalmente, sustituyendo e integrando respecto al tiempo en la Ec. (A.21), se obtiene que la solución (A.19) tiene la forma

$$p(\theta_1, \tau; \xi) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_{l0}(\tau; \xi) P_l(\cos \theta_1) \quad (\text{A.32})$$

donde

$$\alpha_{l0}(\tau; \xi) = \frac{2l+1}{4\pi} \exp \{ -l(l+1)\tau \} + \xi \kappa_l(\tau), \quad (\text{A.33})$$

$$\begin{aligned} \kappa_l(\tau) &= \frac{1}{360} \sqrt{\frac{2l+1}{6l+15}} \frac{l(l+1) + 1}{l+3} C(2, l, l+2; 1\bar{1}0) C(2, l, l+2; 000) \times \\ &\times \exp \{ -(l(l+5) + 12)\tau \} [\exp \{ 4(l+3)\tau \} - 1], \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

$\kappa_0 = 0$ y ξ es un parámetro de control adimensional definido en términos de las cantidades reducidas $\rho^* = \bar{\rho}\sigma^3$ y $\mu^{*4} = (\beta\mu^2/\epsilon\sigma^3)^2$,

$$\xi = \rho^* \mu^{*4} \quad (\text{A.35})$$

En las gráficas se variará solamente ρ^* , en un rango $0.005 \leq \rho^* \leq 0.3$ y se toma $\mu^{*2} = 4$ y $\mu^{*2} = 0.4$.

A.2. Parámetros de orden

A.2.1. Sistema sin interacciones

Una vez obtenida la pdf, es posible calcular los promedios de $\langle P_l(\cos \theta) \rangle_0(\tau)$ y luego evaluar los casos $l = 0, 1, 2, 4$, que son de especial interés en este problema. Por definición

$$\begin{aligned} \langle P_l(\cos \theta) \rangle_0(\tau) &= \oint d\hat{u} P_l(\cos \theta) p_0(\hat{u}, t) \\ &= 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta P_l(\cos \theta) p(\theta, \tau) \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Sustituyendo la Ec. (A.11), se obtiene

$$\langle P_l(\cos \theta) \rangle_0(\tau) = \sum_{k=0}^{\infty} \exp\{-k(k+1)\tau\} \frac{2k+1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta P_l(\cos \theta) P_k(\cos \theta) \quad (\text{A.37})$$

Haciendo el cambio de variables $x = \cos \theta$ y usando la relación de ortonormalidad de los polinomios de Legendre,

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_k(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{lk}, \quad (\text{A.38})$$

se obtiene

$$\langle P_l(\cos \theta) \rangle_0(\tau) = \exp\{-l(l+1)\tau\} \quad (\text{A.39})$$

Así,

$$\begin{aligned} \langle P_0(\cos \theta) \rangle_0(\tau) &= 1 \\ \langle P_1(\cos \theta) \rangle_0(\tau) &= \exp\{-2\tau\} \\ \langle P_2(\cos \theta) \rangle_0(\tau) &= \exp\{-6\tau\} \\ \langle P_4(\cos \theta) \rangle_0(\tau) &= \exp\{-20\tau\} \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

A.2.2. Sistema con interacciones

Aplicando la solución (A.32) sobre la definición, se tiene

$$\begin{aligned} \langle P_l(\cos \theta) \rangle(\tau; \xi) &= 2\pi \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 P_l(\cos \theta_1) p(\theta_1, \tau; \xi) \\ &= 2\pi \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_{k0}(\tau; \xi) \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 P_l(\cos \theta_1) P_k(\cos \theta_1) \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

Usando la ortogonalidad de los polinomios de Legendre, se obtiene

$$\langle P_l(\cos \theta) \rangle(\tau; \xi) = \frac{4\pi}{2l+1} \alpha_{l0}(\tau; \xi) \quad (\text{A.42})$$

APÉNDICE A. CÁLCULO DE PROPIEDADES
A.3. FACTOR DE ESTRUCTURA DINÁMICO AUTO ORIENTACIONAL

Por la forma de los coeficientes α_{l0} (Ec. (A.33)), esto es

$$\langle P_l(\cos \theta) \rangle (\tau; \xi) = \exp \{-l(l+1)\tau\} + \frac{4\pi}{2l+1} \xi \kappa_l(\tau) \quad (\text{A.43})$$

Nótese que los parámetros de orden del sistema con interacciones pueden escribirse como una suma del parámetro de orden correspondiente del sistema sin interacciones más una parte que depende del parámetro de control del sistema. Evaluando en $l = 0, 1, 2, 4$, se tiene

$$\begin{aligned} \langle P_0(\cos \theta) \rangle (\tau) &= 1 \\ \langle P_1(\cos \theta) \rangle (\tau) &= \exp \{-2\tau\} + \frac{4\pi}{3} \xi \kappa_1(\tau) \\ \langle P_2(\cos \theta) \rangle (\tau) &= \exp \{-6\tau\} + \frac{4\pi}{5} \xi \kappa_2(\tau) \\ \langle P_4(\cos \theta) \rangle (\tau) &= \exp \{-20\tau\} + \frac{4\pi}{9} \xi \kappa_4(\tau) \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

o bien, explícitamente

$$\begin{aligned} \langle P_0(\cos \theta) \rangle (\tau) &= 1 \\ \langle P_1(\cos \theta) \rangle (\tau) &= \exp \{-2\tau\} + \frac{\pi}{600\sqrt{21}} \xi \exp \{-18\tau\} [\exp \{16\tau\} - 1] \\ \langle P_2(\cos \theta) \rangle (\tau) &= \exp \{-6\tau\} + \frac{2\pi}{1125\sqrt{15}} \xi \exp \{-26\tau\} [\exp \{20\tau\} - 1] \\ \langle P_4(\cos \theta) \rangle (\tau) &= \exp \{-20\tau\} + \frac{\pi}{297} \sqrt{\frac{2}{65}} \xi \exp \{-48\tau\} [\exp \{28\tau\} - 1] \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

A.3. Factor de estructura dinámico auto orientacional

A.3.1. Sistema sin interacciones

En la sección 1.6 se obtiene que esta función es

$$\begin{aligned} F_{S,0}(\tau) &= \langle u_x^2 u_y^2 \rangle_0 \\ &= 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta u_x^2 u_y^2 p_0(\theta, \tau) \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

donde $\hat{u}_x^2 \hat{u}_z^2 = \cos^2 \phi \cos^2 \theta \sin^2 \theta$. Sustituyendo la Ec. (A.11), se obtiene

$$F_{S,0}(\tau) = \sum_{l=0}^{\infty} \exp \{-l(l+1)\tau\} \frac{2l+1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin^3 \theta \cos^2 \theta P_l(\cos \theta) \quad (\text{A.47})$$

Usando la sustitución de variables $x = \cos \theta$ se puede reescribir la última integral como

$$\int_0^\pi d\theta \sin^3 \theta \cos^2 \theta P_l(\cos \theta) = \int_{-1}^1 dx (x^2 - x^4) P_l(x) \quad (\text{A.48})$$

A continuación, se considera identidad

$$x^2 - x^4 = -\frac{8}{35} P_4(x) + \frac{2}{21} P_2(x) + \frac{2}{15} P_0(x) \quad (\text{A.49})$$

Usándola junto con la relación de ortonormalidad de los polinomios de Legendre, se obtiene

APÉNDICE A. CÁLCULO DE PROPIEDADES
A.3. FACTOR DE ESTRUCTURA DINÁMICO AUTO ORIENTACIONAL

$$F_{S,0}(\tau) = \frac{2}{15} + \frac{2}{21} \exp\{-6\tau\} - \frac{8}{35} \exp\{-20\tau\} \quad (\text{A.50})$$

que, multiplicada por $15/2$ y en términos de los parámetros de orden de las Ecs. (A.40) es el factor de estructura dinámico auto orientacional “normalizado”

$$F_{S,0}(\tau) = 1 + \frac{5}{7} \langle P_2(\cos \theta) \rangle_0(\tau) - \frac{12}{7} \langle P_4(\cos \theta) \rangle_0(\tau) \quad (\text{A.51})$$

A.3.2. Sistema con interacciones

Aplicando la solución (A.32) sobre la definición, se tiene

$$\begin{aligned} F_S(\tau; \xi) &= \langle u_x^2 u_y^2 \rangle \\ &= 2\pi \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 u_x^2 u_y^2 p(\theta_1, \tau; \xi) \\ &= 2\pi \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_{k0}(\tau; \xi) \int_0^\pi d\theta_1 \sin^3 \theta_1 \cos^2 \theta_1 P_l(\cos \theta_1) \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

Usando los mismos resultados de la integral en el caso sin interacciones, se obtiene

$$F_S(\tau; \xi) = 4\pi \left[\frac{2}{15} \alpha_{00} + \frac{2}{21} \left(\frac{1}{5} \right) \alpha_{20}(\tau; \xi) - \frac{8}{5} \left(\frac{1}{9} \right) \alpha_{40}(\tau; \xi) \right] \quad (\text{A.53})$$

Escribiendo estas expresiones en términos de los promedios (A.44) se obtiene, al normalizar,

$$F_S(\tau; \xi) = 1 + \frac{5}{7} \langle P_2(\cos \theta) \rangle(\tau; \xi) - \frac{12}{7} \langle P_4(\cos \theta) \rangle(\tau; \xi) \quad (\text{A.54})$$

Apéndice B

Fórmulas útiles

Fórmula de Gaunt

$$\oint d\hat{u} Y_{l_3 m_3}(\hat{u})^* Y_{l_2 m_2}(\hat{u}) Y_{l_1, m_1} = \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l_3 + 1)}} C(l_1 l_2 l_3; 000) C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3) \quad (\text{B.1})$$

Fórmula de Veverka

$$\begin{aligned} \oint d\hat{u} Y_{st}(\hat{u}) Y_{lk}(\hat{u}) Y_{nm}(\hat{u}) Y_{pq}(\hat{u}) &= (-1)^{m+k+t} \frac{4\pi}{2p+1} \times \\ &\times \sum_{\alpha=\max\{|s-l|, |k+t|\}}^{s+l} \sqrt{\frac{(s+t)!(l+k)!(n+m)!(p+m+k+t)!}{(s-t)!(l-k)!(n-m)!(p-m-k-t)!}} \times \\ &\times C(s, l, \alpha; t, k, k+t) C(s, l, \alpha; 000) C(\alpha, n, p; k+t, m, m+k+t) \times \\ &C(\alpha, n, p; 000) \delta_{q, -m-k+t} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Bibliografía

- [1] NGAI, K. (2011) *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*. Springer Science+Business Media.
- [2] GOYAL, A. (2009) *Computer Simulation Studies of Self-Assembly of Dipolar and Quadrupolar Colloid Particles*. [Tesis doctoral]. NC State University.
- [3] COLLINGS, P. y HIRD, M. (1997) *Introduction to Liquid Crystals*. Taylor & Francis Ltd.
- [4] SARAGOSTI, J. et al. (2012) Modeling *E. coli* Tumbles by Rotational Diffusion. Implications for Chemotaxis. *PLoS ONE*, 7(4): e35412. <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0035412>
- [5] RAMÍREZ, R. (2012) *Propiedades orientacionales en cristales coloidales multipolares* [Tesis doctoral] Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [6] KANG, K. y DHONT, J. (2010) Electric-field induced transitions in suspensions of charged colloidal rods. *Soft Matter*, 6, 273-286. <https://doi.org/10.1039/B910046F>.
- [7] GOMPPER, G. y SCHICK, M. (2006) *Soft Matter, Vol. 2: Complex Colloidal Suspensions*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [8] PÉREZ, B. (2016) *Transición de fase Isótropo-Nemática de rodillos duros controlados por un flujo elongacional*. [Tesis de licenciatura]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [9] MEDEL, C. (2016) *Cambio de fase Isótropo-Nemático inducido por un campo externo en un coloide dipolar* [Tesis de licenciatura]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [10] RAMÍREZ, E. (2017) *Difusión orientacional en sistemas coloidales multipolares, análisis numérico y de simulación* [Tesis de licenciatura]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [11] GRAY, C. y BROWN, R. (1981) Adsorption complex of filamentous fd virus. *Journal of Molecular Biology*, 146(4), 621-627. [https://doi:10.1016/0022-2836\(81\)90050-4](https://doi:10.1016/0022-2836(81)90050-4) .
- [12] ELIZONDO, L. et al. (2019) Arrested dynamics of the dipolar hard-sphere model. *Soft Matter*, 16, 200-207. <https://doi.org/10.1039/C9SM01587F>
- [13] DHONT, J. (1996) *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier Science B.V.
- [14] EVERETT, D. (1988) *Basic Principles of Colloid Science*. The Royal Society of Chemistry.
- [15] SAHA, G. (1979) *Fundamentals of Nuclear Pharmacy*. Springer.
- [16] LEY, B. (2011). Diameter of a Human Hair. *The Physics Factbook*. <https://hypertextbook.com/facts/1999/BrianLey.shtml>
- [17] DE GENNES, P. y PROST, J. (1993) *The Physics of Liquid Crystals*. (2da Ed.). Oxford University Press.

- [18] MUŠEVIČ, I. (2017) *Liquid Crystal Colloids*. Springer International Publishing AG.
- [19] CHANG, J. (2011). Phase Transitions. *Notes on Statistical Mechanics II*. <https://stanford.edu/~jeffjar/statmech/index.html>
- [20] RAMOS, E. et al. (2017) Orientational relaxation for small wavevectors of rod-like Brownian particles. *Rev. Mex. Fís.*, 63(6), 531-540. <https://rmf.smf.mx/ojs/index.php/rmf/article/view/377>
- [21] SINGH, S. (2002) *Liquid Crystals: Fundamentals*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- [22] JAEGER, G. (1998) The Ehrenfest Classification of Phase Transitions. *Arch Hist Exact Sc.*, 53, 51-81. <https://doi.org/10.1007/s004070050021>
- [23] YU, C. (2010) *LECTURE 19. First and Second Order Phase Transitions*. <https://ps.uci.edu/~cyu/p238C/class.html>
- [24] REICHL, L. (2016) *A Modern Course in Statistical Physics*. (4ta Ed.) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [25] SHAMSUTDINOVA, N. et al. (2018) Tuning magnetic relaxation properties of “hard cores” in core-shell colloids by modification of “soft shell”. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 162, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.10.070>
- [26] MISRA, C. et al. (2023) Dichotomous behaviors of stress and dielectric relaxations in dense suspensions of swollen thermoreversible hydrogel microparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 630(A), 223-231. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.002>.
- [27] MELLEMA, J. et al. (1987) Hard sphere colloidal dispersions: Mechanical relaxation pertaining to thermodynamic forces. *Rheol Acta*, 26, 40-44. <https://doi.org/10.1007/BF01332682>
- [28] CARRIQUE, F. et al. (1995) Dielectric relaxation and distribution function of relaxation times in dilute colloidal suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 97(2), 141-149. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)03065-8](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03065-8)
- [29] BALAKRISHNAN, V. (2020) *Mathematical Physics. Applications and Problems*. Springer Cham.
- [30] PHILIPSE, A. (2018) *Brownian Motion. Elements of Colloid Dynamics*. Springer Nature Switzerland AG.
- [31] GRAY, C. y GUBBINS, K. (1984) *Theory of Molecular Fluids, Vol. 1: Fundamentals*. Oxford University Press.
- [32] RAMOS, E. (2011) *Relajación Rotacional de Coloides Esféricos Dipolares* [Tesis de maestría]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [33] RAMÍREZ, R. et al. (2012) Orientational distribution for dipolar and quadrupolar colloids driven by an external field. *Rev. Mex. Fís.*, 58(1), 104-112. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57023526014>
- [34] SAKURAI, J. y NAPOLITANO, J. (2011) *Modern Quantum Mechanics*. (2da Ed.) Addison-Wesley.
- [35] VEVERKA, O. (1975) Integrals of products of spherical functions. *Skoda Works*, 168 https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/07/276/7276055.pdf