



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Anclaje planar en fases inducidas en coloides multipolares

Tesis presentada al

Posgrado en Ciencias (Física Aplicada)

como parte de los requerimientos para la obtención del grado de

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA APLICADA)

por

Erwin Ramírez Solano

asesorado por

Dra. Honorina Ruiz Estrada

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

H. Puebla de Zaragoza.

Enero de 2020



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Anclaje planar en fases inducidas en coloides multipolares

Tesis presentada al

Posgrado en Ciencias (Física Aplicada)

como parte de los requerimientos para la obtención del grado de

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA APLICADA)

por

Erwin Ramírez Solano

asesorado por

Dra. Honorina Ruiz Estrada

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

H. Puebla de Zaragoza.

Enero de 2020

Anclaje planar en fases inducidas en coloides multipolares

Tesis

E. Ramírez Solano

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



Facultad de Ciencias
Físico Matemáticas

Título: Anclaje planar en fases inducidas en coloides multipolares.

Estudiante: Erwin Ramírez Solano

COMITÉ

Dr. Juan Nieto Frausto
Presidente

Dr. José Eladio Flores Mena
Secretario

Dra. Olga Leticia Fuchs Gómez
Vocal

Mc. Pedro Tolentino Eslava
Suplente

Dra. Honorina Ruiz Estrada
Asesora

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Asesor

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	IV
Introducción	V
1. Cristales Coloidales	1
1.1. Coloides	1
1.1.1. Propiedades de los coloides	2
1.2. Escalas de tiempo	3
1.3. Cristales coloidales	4
1.3.1. Propiedades de Cristales Coloidales	5
2. Potenciales de interacción	8
2.1. Interacción dipolo dipolo (D-D)	8
2.2. Interacción partícula dipolar con campo externo	10
2.3. Interacción partícula cuadrupolar con campo externo	11
3. Propiedades orientacionales	13
3.1. Alineación Nemática	13
3.2. Alineamiento por un campo homogéneo externo aplicado	14
4. Ecuación de Langevin	15
4.1. Algoritmo-dinámica de tiempos largos	16
4.2. Algoritmo de Ermak y McCammon, movimiento traslacional y orientacional	18
5. Dinámica Browniana (DB), de partículas coloidales anisótropas.	21
5.1. Introducción	21
5.2. Elementos de simulación	22
5.2.1. Condiciones iniciales	22
5.2.2. Condiciones de frontera	23
5.2.3. Cálculo de fuerzas y torcas sobre las partículas	23
5.2.4. Solución numérica de las ecuaciones de movimiento	24
5.3. Cálculo de propiedades	25



6. Resultados	27
6.1. Análisis de partículas coloidales dipolares	28
6.2. Análisis de coloides cuadrupolares	33
6.2.1. Caso I	35
6.2.2. Caso II	37
Conclusiones	40
Apéndice A: Parámetros de simulación	41
Apéndice B: Números Aleatorios	42

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por el apoyo económico otorgado durante estos dos años 2018-2019 para la realización de la maestría.

Resumen

En esta tesis, se realiza un estudio y análisis de la dinámica de un sistema coloidal, utilizando simulación computacional (Dinámica Browniana) de partículas esféricas monodispersas multipolares, el sistema se encuentra en el equilibrio térmico y la observación se realiza en la escala de tiempo difusivo, lo cual nos permite usar el formalismo de Langevin y construir las ecuaciones de movimiento para las partículas coloidales bajo la influencia de un campo externo homogéneo, el campo conlleva a la estructuración del sistema y ello se traduce en orientaciones específicas de las partículas que favorecen configuraciones estables de energía mínima.

El campo externo induce fases ordenadas, que se detectan analizando el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio rotacional y el promedio de las orientaciones de las partículas coloidales en la dirección del campo.

En el caso dipolar se observa la aparición de una fase inducida nemática, donde la alineación de las partículas se da en la dirección del campo aplicado, dichas orientaciones coinciden con las configuraciones de energía mínima.

Al considerar las partículas cuadrupolares con una de las siguientes configuraciones de campo externo aplicado obtenemos lo siguiente, Caso I: con un gradiente del campo negativo, las partículas se orientan perpendicularmente al campo, dando paso a un anclaje planar y a la aparición de la fase normal (las configuraciones de energía mínima se dan sobre planos perpendiculares).

Mientras que en el Caso II, donde el gradiente del campo es positivo, las orientaciones de las partículas son paralelas a la dirección del campo aplicado, dando una fase nemática axial.

La importancia del Caso I radica en que no es necesaria una superficie física para obtener el anclaje planar, solo una configuración de campo que induzca la fase normal y de pie al proceso de anclaje planar.

Palabras clave: **anclaje planar, orientaciones, multipolos, campo externo, dinámica Browniana.**

Introducción

Las suspensiones coloidales, se pueden presentar en diversos estados de agregación, cada una de estas fases tienen aplicaciones muy variadas en el ámbito tecnológico y de ciencia básica, ello se debe a sus propiedades físico-químicas tan diversas: el tipo de medio en el cual están inmersas las partículas, su forma, así como si presentan carga eléctrica en su superficie, el como interaccionan unas con otras, si se encuentran bajo los efectos de confinamiento o los efectos de potenciales externos, etc. Como en el caso de los cristales coloidales, que se caracterizan por la ausencia de un orden regular pero que bajo ciertas condiciones es posible inducir fases [1]. Cierta tipo de partículas coloidales por su carga neta interaccionan con superficies físicas, lo cual da pie a la formación de arreglos regulares por capas, dichos arreglos presentan un orden planar y orientaciones específicas que depende del tipo de superficie [2].

Las suspensiones coloidales se componen de un solvente (una fase continua) formado por partículas que presentan un tamaño del orden de angstroms, según el tipo de solvente, mientras que el soluto está compuesto por partículas cuyas dimensiones longitudinales están comprendidas entre 1 nm - $10\text{ }\mu\text{m}$ [4]. Esta diferencia en las escalas de longitud, permite a las partículas coloidales presentar un movimiento errático debido a las colisiones incesantes de las moléculas del solvente y por su escala de tamaño, dispersar la luz visible lo cual permite realizar observaciones de su movimiento mediante un microscopio óptico.

Una propiedad del tipo de partículas coloidales consideradas en este trabajo es la presencia de un momento multipolar, dipolar o cuadrupolar, que al estar en presencia de un campo externo aplicado induce una fase de ordenamiento orientacional. Un fenómeno similar ocurre en los cristales líquidos, por lo que a las suspensiones coloidales multipolares también se les puede considerar como cristales coloidales [4].

La descripción dinámica de un sistema coloidal conformado por N partículas requiere de $12N$ ecuaciones, $6N$ ecuaciones para el movimiento del centro de masa y $6N$ ecuaciones para el movimiento del vector de orientación. Teniendo una restricción grande a la hora de querer emular sistemas físicos reales, en donde la cantidad de partículas en un mol es del orden 10^{23} partículas, en las diversas técnicas computacionales es posible reproducir propiedades físicas con unas miles de partículas y condiciones apropiadas que son consistentes con propiedades macroscópicas.



En la dinámica de Langevin (también conocida como Dinámica Browniana se simula el movimiento aleatorio de las partículas coloidales dispersadas en el solvente) se analiza el caso en el que el sistema se encuentre en un tiempo característico, el llamado tiempo Difusivo (τ_D), en donde, las coordenadas del momento traslacional y angular de las partículas coloidales han relajado y son constantes, simplificando en gran medida, la descripción [5,6]. En este contexto los términos correspondientes a la posición y orientación de las partículas coloidales son de suma importancia para su estudio al igual que el desplazamiento cuadrático medio traslacional y rotacional [7].

En este trabajo, el objeto de interés y análisis corresponde a la dinámica orientacional de los coloidales multipolares en la escala de tiempo difusiva, para el caso en el que se aplica un potencial externo, se obtiene un orden orientacional en la fase inducida. Con un énfasis en las partículas coloidales cuadrupolares que bajo una configuración de campo aplicado, presenta una fase ordenada y una dinámica rotacional distinta a la de las partículas coloidales dipolares, dando lugar a un proceso de anclaje planar .

En trabajos teóricos recientes, se han reportado transiciones de fase inducidas en los cristales coloidales, dipolares y cuadrupolares, al aplicarles un potencial externo utilizando el formalismo de smoluchowki [7,8]. Se han reportado experimentos para estudiar células biológicas basados en la interacción controlada por campos eléctricos en donde las partículas se atraen a lo largo de la dirección del campo aplicado y se repelen en la dirección perpendicular [9].

La contribución principal de este trabajo de tesis es el análisis del Caso I, en donde con un gradiente del campo negativo aparece el fenómeno de anclaje planar, por las alineaciones perpendiculares a la dirección del campo aplicado. El trabajo se encuentra desglosado de la siguiente manera:

- ◊) Capítulo 1: Cristales coloidales; se da una descripción detallada del tipo de partículas analizadas, así como de algunas de las propiedades que pueden presentar y una breve discusión de su escala temporal y espacial.
- ◊) Capítulo 2: Potenciales de interacción; abordamos la energía de las diversas configuraciones estables e inestables de los sistemas coloidales multipolares bajo potenciales externos que son los causantes del orden orientacional, de igual manera abordamos la interacción Dipolo-Dipolo en el caso de las partículas coloidales dipolares pero que para efectos de nuestra densidad de partículas no contribuyen de manera relevante.
- ◊) Capítulo 3: Propiedades orientacionales donde la alineación de los sistemas coloidales permite obtener diferentes fases orientadas: nemática, normal, nemática biaxial donde está última presenta cierta complejidad.
- ◊) Capítulo 4: Ecuación de Langevin; se detalla como se determina la ecuación de movimiento así como las condiciones para obtener el algoritmo de Ermak y McCammon.
- ◊) Capítulo 5: Dinámica de Langevin (Dinámica Browniana); detallamos la resolución de la ecuación de Langevin para partículas dipolares y cuadrupolares bajo los



efectos de un potencial externo y un baño térmico que es el causante del movimiento browniano.

◊) Capítulo 6: Presentamos los resultados, discutimos la aparición de fases inducidas así como las configuraciones estables de energía mínima de las partículas coloidales multipolares, y como el desplazamiento cuadrático medio rotacional así como el promedio de las orientaciones en las partículas, nos indican la pérdida de movilidad a medida que se alcanza la fase inducida. En el caso de las partículas cuadrupolares, bajo una de las dos configuraciones de potencial externo, observamos un proceso de anclaje planar.

Finalmente se presentan las conclusiones y bibliografía utilizada.

Capítulo 1

Cristales Coloidales

Los cristales coloidales son una dispersión coloidal conformada por dos fases, una fase continua llamada solvente y otra fase dispersada llamada soluto que se presenta en forma de partículas sólidas. En el presente capítulo se discutirán algunos propiedades y conceptos básicos asociados a los sistemas coloidales.

1.1. Coloides

Los coloides, son sistemas en donde la fase dispersante puede tener tamaños comprendidos entre 1 nm hasta los 10 μm , este panorama es tan variado que permite a las suspensiones coloidales, dispersar la luz visible, que presenta un espectro electromagnético comprendido entre los 390 nm y 750 nm (luz perceptible por el ojo humano), de esa manera es posible hacer una distinción entre una suspensión y una solución, la suspensión coloidal dispersará la luz visible mientras que la solución la refractará. Dado que la suspensión coloidal dispersa la luz visible, al colocar a un haz de luz se observará una trayectoria rectilínea iluminada, este efecto reflejante se le conoce como efecto Tyndall después de que Jhon Tyndall lo observará en 1869, el cual solo esta presente en los coloides.

La palabra coloide proviene del latín *colla*, que a su vez proviene del griego *kolla*: pegamento (como sustancia para adherir un elemento a otro), más el sufijo *oide* que también proviene del griego *eidēs*: semejante o en forma de, con lo cual una traducción aceptada corresponde a: parecido o semejante al pagamento llamado cola. El primer antecedente sobre el estudio de los coloides, data del siglo XIX, cuando el Británico Michel Faraday y otros científicos estudiaron compuestos coloidales, aunque ellos no los denominaron con el actual nombre. Posteriormente en 1827, el médico y botánico escocés Robert Brown, observó con la ayuda de un microscopio una suspensión de granos de polen de la planta *Clarkia pulchella* en agua, al hacer esto obvservó un movimiento errático, pues cambiaban de dirección a cada momento, Robert Brown no fue capaz de determinar los mecanismos que dan origen a este movimiento de manera satisfactoria, sin embargo sus observaciones sentarían precedentes con repercusiones que conllevarían a nuevas áreas de investigación en la ciencia moderna.

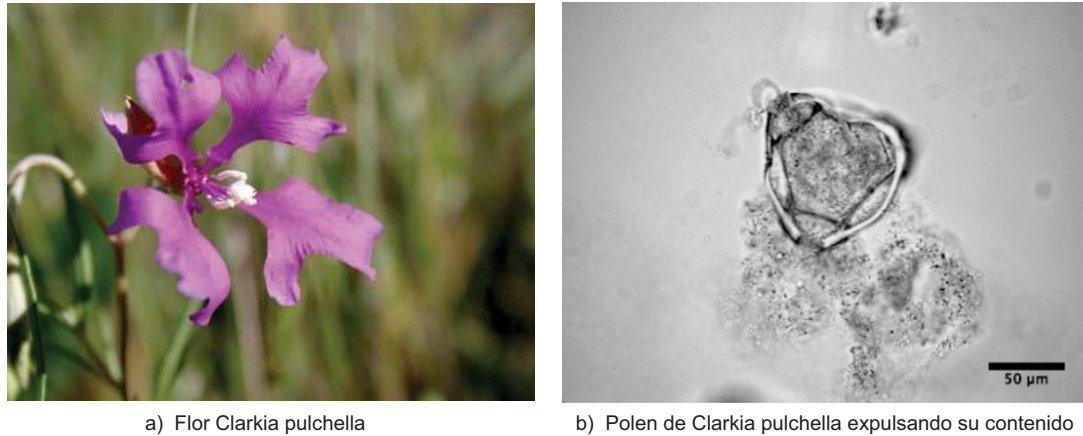


Figura 1.1: *Clarkia pulchella*.

Este fenómeno fue denominado, Movimiento Browniano en honor a su trabajo inicial. El problema de entender a dicho movimiento no fue resuelto hasta que Einstein en 1905 dio una explicación satisfactoria, para ello se basó en dos ideas principales:

- i) El movimiento del grano de polen es causado por los impactos fuertes de las moléculas del solvente, las cuales tienen un movimiento incesante.
- ii) El movimiento de estas moléculas es tan complejo que su efecto sobre el grano de polen puede describirse sólo en términos probabilísticos, de los impactos estadísticos e independientes.

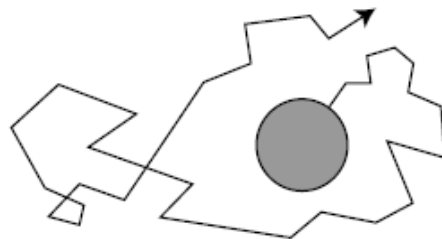


Figura 1.2: *Movimiento Browniano en un plano.*

1.1.1. Propiedades de los coloides

El estudio de las propiedades de las dispersiones coloidales ha sido objeto de estudio desde mediados del siglo XIX, actualmente los estudios sobre dichas suspensiones



coloidales son tan variados, por la diversidad de propiedades físico-químicas que presentan y por la semejanza termodinámica con los cristales líquidos y fluidos moleculares, que están conformados por unidades moleculares exclusivamente. Su importancia radica en sus aspectos funcionales, como en el caso de las partículas coloidales con momento multipolar, las cuales desarrollan una dinámica distinta del caso de partícula libre bajo determinadas condiciones en su concentración y potenciales externos.

Cuando hablamos de coloides, hablamos generalmente de dos fases, una continua, el solvente y otra dispersante, el soluto, que presenta unas dinámicas físicas distintas por la escala de tamaños y tiempos propias de cada una, generalmente el solvente es considerado baño térmico ya que le suministra energía a las partículas coloidales.

Movimiento Browniano

El Movimiento Browniano revela de manera directa las fluctuaciones estadísticas que ocurren en un sistema en equilibrio térmico. Las causas del movimiento errático en las partículas de polen que observó Robert Brown son debidas a una fuerza de fricción debido al medio continuo (el solvente) en el que deslaza y a una fuerza estocástica debido a los choques aleatorios incesantes de las partículas con el solvente. La ecuación de Langevin que nos describe el movimiento del centro de masa de una partícula esféricas coloidal, viene dada por:

$$m\mathbf{v}(t) = -\gamma_T\mathbf{v}(t) + \mathbf{f}^B(t) + \mathbf{f}^{int}(r, t) \quad (1.1)$$

donde m es la masa y $\mathbf{v}(t)$ la velocidad de la partícula coloidal, los términos principales son la *fuerza de fricción*, con su coeficiente de fricción $\gamma_T = 3\pi\eta\sigma$, donde η es la viscosidad y σ diámetro de la partícula, la *fuerza estocástica*, baño térmico, y los efectos de alguna *fuerza de interacción*.

Otra característica importante en los sistemas coloidales es que al estar en Movimiento Browniano no presentan sedimentación. En la escala de tiempos largos, la relación de Einstein entre el coeficiente de fricción y la difusión es:

$$\gamma_T = k_B T / m D_0^T \quad (1.2)$$

1.2. Escalas de tiempo

El medio continuo denominado solvente conformado por partículas de una sola especie (de mucho menor tamaño que las partículas coloidales), presenta un tiempo característico de $\tau_s \approx 10^{-14}s$ durante este tiempo característico es donde el solvente desarrolla su dinámica.

Las partículas coloidales (soluto) al encontrarse en el solvente describen el movimiento Browniano antes mencionado que está estrechamente relacionado con las colisiones



aleatorias ocasionadas por parte de las moléculas del solvente, dicho movimiento errático se puede describir con la ecuación de Langevin, en donde las interacciones de las partículas Brownianas (coloidales) con el solvente son tomadas en cuenta como una fuerza fluctuante.

La importancia del movimiento Browniano cobra relevancia en el intervalo de tiempo de $\tau_B \approx 10^{-9}s$ ($\tau_B = m/\gamma_T$) donde m es la masa de la partícula Browniana y γ_T el coeficiente de fricción, está escala de tiempo denominada de *tiempos cortos*. Hasta $\tau_D \approx 10^{-3}s$ que corresponde a la escala de *tiempos largos*, también llamada escala difusiva, en esta escala hallar propiedades dinámicas y estáticas que son de gran relevancia tales como la difusión, el factor de estructura, propiedades de relajación, etc.

Sí el sistema se encuentra en un tiempo $t_B \ll m/\gamma_T$, su desplazamiento cuadrático medio $W_T(t)$ de las partículas coloidales será proporcional a t^2 , lo que implica un movimiento balístico en la escala de tiempos cortos (escala tiempo de Fokker-Planck) por lo que $W_T(t) \sim t^2$ mientras que para tiempos largos $t_B \gg m/\gamma_T$ el desplazamiento cuadrático de la partícula tendrá un comportamiento lineal con el tiempo $W_T(t) \sim t$, lo cual implica que el sistema se encuentra en equilibrio térmico.

En esta escala de tiempo, la dependencia lineal está dada por:

$$W_T(t) = 6D_T^0 t \quad (1.3)$$

donde D_T^0 es el coeficiente de difusión traslacional de Stoke-Einstein para una partícula libre.

Para el sistema que es de nuestro interés, las partículas coloidales interactuantes, lo hacen a corto alcance en la escala de tiempo difusiva (o Browniana). En esta escala surgen también las interacciones hidrodinámicas, las cuales son perturbaciones concéntricas con origen en la partícula coloidal y que al propagarse afectan tanto a la partícula que la genera como a sus vecinas, la escala de tiempo hidrodinámica τ_H , es del mismo orden que la difusiva. El tener sistemas coloidales con mayores concentraciones se debe tener en cuenta los efectos de las interacciones hidrodinámicas ya que éstas cobran una mayor relevancia [4].

1.3. Cristales coloidales

Nuestro sistema a estudiar, está conformado por partículas coloidales monodispersas, estas son partículas esféricas con un multipolo puntual en su centro de masa, dentro de un solvente, que toma el papel de baño térmico y ocasiona el movimiento Browniano en las partículas coloidales y evita la sedimentación.



Al estar bajo los efectos del movimiento Browniano, las partículas coloidales multipolares, no presentan una estructura regular por lo que la fase que presentan inicialmente corresponde a una *fase isótropa*. No así cuando un agente externo es aplicado, en donde su efecto sobre las partículas coloidales se hace visible al inducir un mayor orden orientacional (le suministra energía al sistema para vencer a la energía térmica) orientando a las partículas coloidales, con lo cual presentarán propiedades de cristales, debido a la nueva fase ordenada del sistema.

Los cristales líquidos y los cristales coloidales presentan diferencias en su estructura regular y ordenada, en el primero hay una estructura regular de largo alcance con alto grado de anisotropía, mientras que un cristal coloidal el orden solo se consigue bajo ciertas circunstancias, como cuando se aplica un campo externo, se incrementa la interacción multipolar o se aumenta la densidad de partículas.

Tanto los cristales líquidos como los cristales coloidales, presentan mesofases muy parecidas, tales como:

- Fase isótropa: Inexistencia de orden posicional u orientacional de las partículas que conforman del sistema.
- Fase nemática: Las partículas carecen de orden posicional pero no de orden orientacional debido a la preferencia del vector director de orientación (también llamado vector nemático).
- Fase esméctica: El ordenamiento es orientacional y traslacional por capas, pues las partículas se encuentran paralelas las unas con otras formando capas.
- Fase colestérica: En este estado de ordenamiento, la disposición de las partículas es paralela las unas con las otras y por cada capa de partículas se presenta una orientación que es distinta capa a capa, dicho ordenamiento al avanzar en dirección perpendicular a las capas de partículas se observa una estructura helicoidal del vector de orientación por capas.

1.3.1. Propiedades de Cristales Coloidales

Las propiedades físicas que presentan los cristales coloidales se encuentran íntimamente vinculadas con la mesofase en la que se encuentran. Algunas de las propiedades dinámicas (en la escala difusiva τ_D) de gran interés son la viscosidad, propiedades magnéticas (como la susceptibilidad magnética, relajación magnética), eléctricas (que engloban el apantallamiento de Coulomb, iones, etc.) y ópticas (dispersión de luz) así como el mismo proceso de cristalización (bajo aplicación de campos externos) que es realizado por movimientos locales [9] en una escala de tiempo τ_B .

El proceso local realiza el ordenamiento orientacional, y da origen a propiedades anisótropas en el sistema, las cuales dependen de la dinámica del vector director

de las partículas coloidales bajo los efectos de campos externos (densidades altas o bajas temperaturas). En este trabajo nos interesa estudiar el comportamiento del promedio del vector de orientación y la difusión orientacional, debido a su relación con el desplazamiento cuadrático medio rotacional de las partículas Brownianas, que es ocasionado por el baño térmico y bajo los efectos de un potencial externo.

El proceso de difusión, es un proceso físico irreversible, en donde las partículas que constituyen al soluto tienden a moverse de una zona de alta concentración a una de baja concentración consiguiendo así que el sistema se encuentre homogéneo, este proceso se puede analizar desde dos perspectivas, una de ellas corresponde al movimiento traslacional del centro de masa de las partículas Brownianas y el otro, corresponde al proceso difusivo del vector de orientación de las partículas Brownianas que presentan alguna clase de simetría.

Difusión traslacional

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

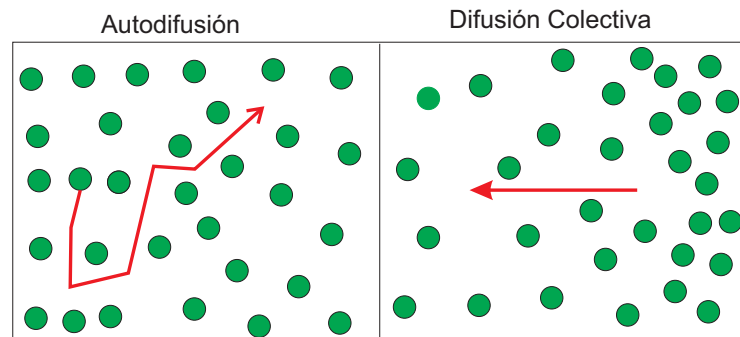


Figura 1.3: (a) Proceso de autodifusión traslacional: movimiento térmico de una sola partícula considerando las interacciones con las demás partículas (el movimiento resultante es indicado por la flecha roja), (b) Difusión colectiva: el gradiente de concentración induce un transporte de masa de alta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



Difusión rotacional

Al considerar a las partículas coloidales con un multipolo en su centro de masa, este multipolo presenta un eje axial el cual está relacionado con un vector normal de orientación que cambia como resultado de las incesantes colisiones con las moléculas del solvente (torcas Brownianas). El cambio aleatorio en la orientación es llamado *movimiento browniano rotacional*, mientras que el movimiento del centro de masa de las partículas coloidales se le llama *movimiento browniano traslacional* [4].

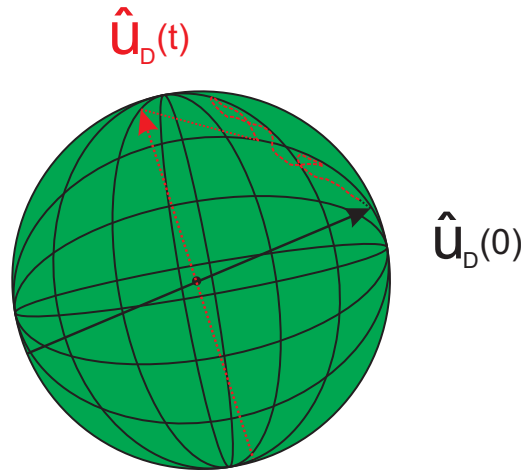


Figura 1.4: *Difusión del vector de orientación de una partícula Browniana.*

La orientación de la partícula es especificada con el vector unitario $\hat{u}(t)$. Restringiendo así el movimiento orientacional de las partículas coloidales a una esfera unitaria.

Por otra parte, el movimiento térmico de una sola partícula en un sistema macroscópicamente homogéneo hace referencia a la autodifusión, en donde la palabra *auto* es una etiqueta que hace referencia a la dinámica de una partícula. El movimiento difusivo de una partícula es cuantificable al considerar la posición del centro de masa \vec{r}_0 al tiempo $t=0$ e indicar a $\vec{r}(t)$ como la posición de la partícula a cualquier tiempo t . Es posible hallar un promedio de los diversos desplazamientos cuadráticos que realizan la partículas. Para una partícula browniana, existe una cantidad que caracteriza su movimiento y es el llamado desplazamiento cuadrático medio (traslacional y rotacional), definido por:

$$W_T(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(t=0)|^2 \rangle \quad (1.4)$$

$$W_R(t) = \langle |\hat{u}(t) - \hat{u}(t=0)|^2 \rangle \quad (1.5)$$

Capítulo 2

Potenciales de interacción

Las fuerzas de interacción que se presentan en los sistemas coloidales son tan variadas y estas a su vez dependen de la naturaleza del sistema de estudio; en estos sistemas pueden estar presente iones libres, dipolos permanentes o inducidos que interactúan entre sí, dichas interacciones reciben el nombre de interacciones electrostáticas Van der Waals. Las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas se denominan, generalmente fuerzas intermoleculares y son relevantes para las propiedades físicas del sistema coloidal, éstas mismas partículas dependiendo de su naturaleza eléctrica, dipolar o cuadrupolar, presentan una respuesta al aplicarles un campo homogéneo externo el cual permite modificar sus propiedades estáticas y dinámicas.

2.1. Interacción dipolo dipolo (D-D)

Al considerar dos partículas coloidales con un dipolo permanente en su interior, el potencial de interacción entre cualesquiera dos dipolos dependerá de la magnitud del momento dipolar de cada uno de ellos, de su separación y orientación relativa de cada uno.

Para entender esta interacción, es necesario conocer el campo eléctrico \vec{E}_D^i que genera la i -ésima partícula dipolar, dicho campo eléctrico puede ser calculado a partir del siguiente potencial $\phi_D(\vec{r} - \vec{r}_i)$:

$$\phi_D(\vec{r} - \vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_{ix}(x - x_i)\hat{i} + \mu_{iy}(y - y_i)\hat{j} + \mu_{iz}((z - z_i)\hat{k})}{((x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2)^{3/2}} \quad (2.1)$$

en donde para obtener el campo generado por la i -ésima partícula es necesario tomar su gradiente, $\vec{E}_D^i = -\nabla\phi_D(\vec{r} - \vec{r}_i)$:

$$\begin{aligned} \vec{E}_D^i &= -\nabla\phi_D(\vec{r} - \vec{r}_i) = -\left(\hat{i}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{j}\frac{\partial}{\partial y} + \hat{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)\phi_D(\vec{r} - \vec{r}_i) \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^3} \frac{\mu_{ix}}{((x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2)^{3/2}} \hat{i} \end{aligned} \quad (2.2)$$



$$-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^3} \frac{\mu_i \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)}{((x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2)^{5/2}} \frac{-3}{2} 2(x - x_i)\hat{i} + \dots\hat{j} + \dots\hat{k}$$

reordenando la ecuación y usando propiedades vectoriales,

$$\vec{E}_D^i(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^3} \left[\vec{\mu}_i - 3 \frac{\vec{\mu}_i (\vec{r} - \vec{r}_i) (\vec{r} - \vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^2} \right] \quad (2.3)$$

todo esto nos permitirá obtener la energía de interacción (energía potencial) de dos partículas coloidales dipolares separadas una distancia $|\vec{r}_{ij}|$ mediante la siguiente expresión $U_{DD}(\vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j, \vec{r}_i - \vec{r}_j) = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{E}_D^i(\vec{r}_j)$:

$$U_{DD}(\vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j, \vec{r}_i - \vec{r}_j) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3 \frac{\vec{\mu}_i \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^2} \right] \quad (2.4)$$

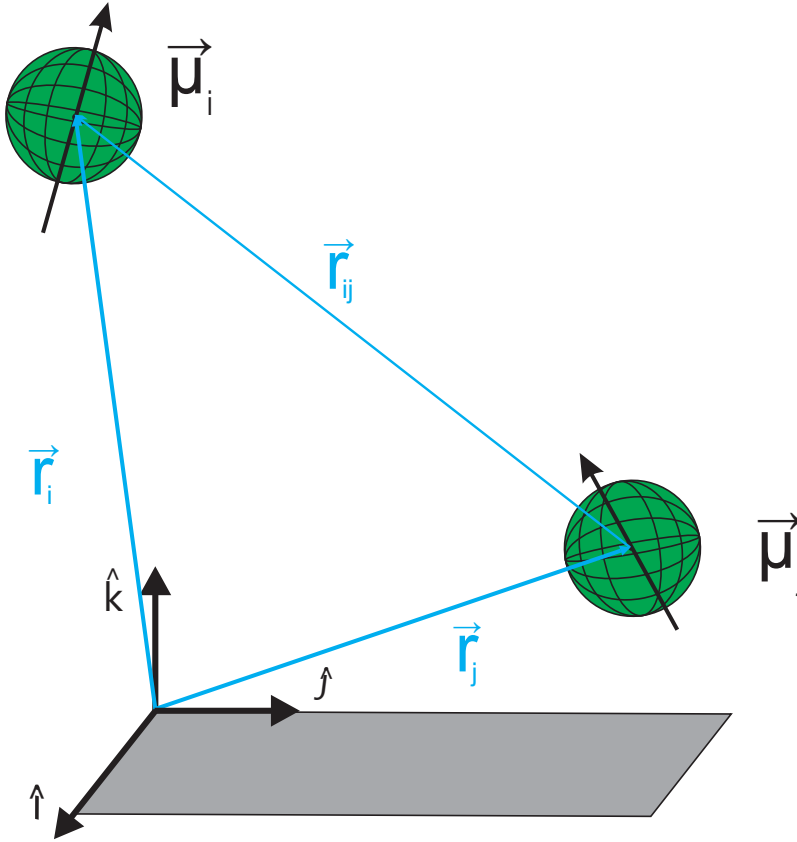


Figura 2.1: Vista esquemática de la interacción coloidal Dipolo-Dipolo.



2.2. Interacción partícula dipolar con campo externo

Como sucede generalmente en la dinámica de partículas cargadas, cuando actúan fuerzas conservativas (la fuerza electrostática es conservativa), el sistema se puede describir igualmente bien utilizando ya sea ecuaciones para la fuerza o bien ecuaciones para la energía. En este marco, se considera el trabajo realizado por el campo eléctrico al girar a las partículas dipolares desde un ángulo θ_0 hasta un ángulo θ :

$$W = \int dW = \int_{\theta_0}^{\theta} \vec{\tau} \cdot d\vec{\theta} = \int_{\theta_0}^{\theta} -\tau d\theta \quad (2.5)$$

donde τ es el momento de torsión ejercido por el campo homogéneo externo. El signo menos en la ecuación es necesario dado que el momento de torsión tiende a decrecer a θ , τ y $d\theta$ se encuentran en direcciones opuestas de tal manera que: $\tau \cdot d\theta = -\tau d\theta$.

$$\begin{aligned} W &= \int_{\theta_0}^{\theta} -\mu E_0 \text{sen}\theta d\theta = -\mu E_0 \int_{\theta_0}^{\theta} \text{sen}\theta d\theta \quad (2.6) \\ &= \mu E_0 (\cos\theta - \cos\theta_0) \end{aligned}$$

Es aquí donde el trabajo realizado por el agente que produce el campo externo es igual al negativo del cambio en la energía potencial del sistema individual, campo y partícula coloidal dipolar, se tiene:

$$\Delta U \equiv U(\theta) - U(\theta_0) = -W = -\mu E_0 (\cos\theta - \cos\theta_0) \quad (2.7)$$

De manera arbitraria se escoge que el ángulo de referencia sea $\theta_0 = \pi/2$ para que la energía sea cero a ese ángulo. Así, $U(\theta)$ es mínima cuando $\vec{\mu}$ y \vec{E} son paralelos. El movimiento de las partículas coloidales dipolares en un campo homogéneo externo se puede ver desde dos perspectivas, en donde el momento de torsión resultante sobre el dipolo trata de girarlo para alinearlo con la dirección del campo aplicado o la energía potencial del sistema partícula dipolar y campo aplicado tiende a un mínimo cuando el momento dipolar está alineado con el campo externo.

Al considerar una partícula coloidal con momento dipolar puntual, bajo los efectos de un campo homogéneo externo, un campo constante en magnitud, este momento dipolar interactúa con el campo, provocando que su vector de orientación adquiera configuraciones energéticas de estabilidad o de inestabilidad.

El campo homogéneo externo se puede presentar en dos situaciones, con la siguiente forma $\vec{E} = \pm E_0 \hat{k}$ y θ el ángulo que forman entre el eje z positivo y la dirección del momento dipolar de la partícula coloidal (que también corresponde con el vector de orientación del coloide dipolar $\vec{\mu}$), podemos expresar el potencial de interacción Dipolo-Campo de la siguiente forma:



$$\begin{aligned} U_{ext}^D(\cos \theta) &= -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \\ &= \mp \mu E_0 \cos \theta \end{aligned} \quad (2.8)$$

Dado que el campo homogéneo externo suministra energía potencial a la partícula coloidal dipolar podemos adimensionar dicha energía al multiplicar por el inverso de la energía térmica, β , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \beta U_{ext}^D(\cos \theta) &= \mp \beta \mu E_0 \cos \theta \\ &= \mp E_{0D}^* \cos \theta \end{aligned} \quad (2.9)$$

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

Para el caso dipolar, se analizan las configuraciones de campo externo aplicado: $\pm E_0 \hat{k}$, donde obtenemos las orientaciones estables e inestables de acuerdo al criterio de energía mínima.

Las configuraciones generales de energía mínima dependen del potencial de interacción que presenta una dependencia polar: $U_{ext}^D(\cos \theta) = -\mu E_0 \cos \theta$ (eligiendo que el campo externo aplicado este en la dirección $+E_0 \hat{k}$).

2.3. Interacción partícula cuadrupolar con campo externo

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

$$\begin{aligned} \Phi_{ext}^Q &= -\frac{1}{3} \Theta_{ij} : (\nabla \vec{E}) \\ &= \mp \frac{1}{3} \Theta E_0 \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (2.10)$$

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

$$\beta \Phi_{ext}^Q = \mp E_{0Q}^* \cos^2 \theta \quad (2.11)$$

donde el cuadrupolo, E_{0Q}^* , se elige la dirección del campo y su gradiente, dando lugar a dos casos:



- Caso I, gradiente del campo negativo: en esta situación, las partículas se alinean perpendicularmente a la orientación del campo.

$$\vec{E} = -zE_0 \hat{k}$$

- Caso II, gradiente del campo positivo: en esta situación, las partículas se alinean de forma paralela a la orientación del campo.

$$\vec{E} = +zE_0 \hat{k}$$

Capítulo 3

Propiedades orientacionales

3.1. Alineación Nemática

Controlar la alineación de partículas es de suma importancia por las potenciales aplicaciones en dispositivos electro-ópticos, además de su uso en la mayoría de las técnicas experimentales de caracterización de fases nemáticas, en ellas es de vital importancia medir sus propiedades estáticas y/o dinámicas, algunas de estas propiedades se encuentran asociadas con el proceso de preparación y alineación de las muestras. La alineación de los sistemas coloidales permite obtener diferentes fases orientadas: nemática uniaxial, nemática biaxial, la última presenta cierta complejidad, en el caso uniaxial solo hay un vector director a lo largo del cual se orientan las partículas, pero el segundo caso implica una alineación simultánea para dos distintas direcciones, un alineamiento dual.

La alineación nemática uniaxial es un caso que se observa al analizar el vector director en las partículas coloidales bajo ciertas condiciones (potenciales externos o incremento en la densidad de partículas, etc.), mientras que el alineamiento biaxial se da en el límite de degeneración rotacional completa sobre una de las distintas direcciones, la cual después se convierte en la única simetría axial de la fase y que corresponde al vector nemático director, \vec{n} .

El anclaje en su forma más estudiada, está relacionado con la interacción de las moléculas de cristal líquido con una superficie que se encuentra próxima. En el bulbo de un sistema de cristal líquido, la estructura (fase inducida) es fijada por la superficie [10].

Una descripción fenomenológica en términos del anclaje de la energía libre, $f_A(n^{(\alpha)}, m^{(\alpha)}; a_{\{k\}}, b_{\{k'\}})$ puede ser expresada por los coeficientes de la expansión en serie de la matriz de rotación de Wigner, $D_{m,m'}^L$:

$$f_A(\theta_\alpha, \varphi_\alpha, \psi_\alpha) = \sum_{L,m,m'} B_{L,m,m'} D_{m,m'}^L(\theta_\alpha, \varphi_\alpha, \psi_\alpha) \quad (3.1)$$

donde $\theta_\alpha, \varphi_\alpha, \psi_\alpha$ denotan los ángulos de Euler, los cuales describen las orienta-

ciones del marco de referencia $(\hat{u}_x, \hat{u}_y, \hat{u}_z)$ relativos a la superficie fija de los ejes en la expansión de los coeficientes $B_{L,m,m'}$, que depende del conjunto de direcciones de anclaje $a_k, b_{k'}$ y/o de la temperatura. La formulación de la energía libre de anclaje requiere la elección adecuada de un sistema de referencia en \mathcal{R}^3 , por lo que la descripción del anclaje no es única, que describan el alineamiento eléctrico (o magnético).

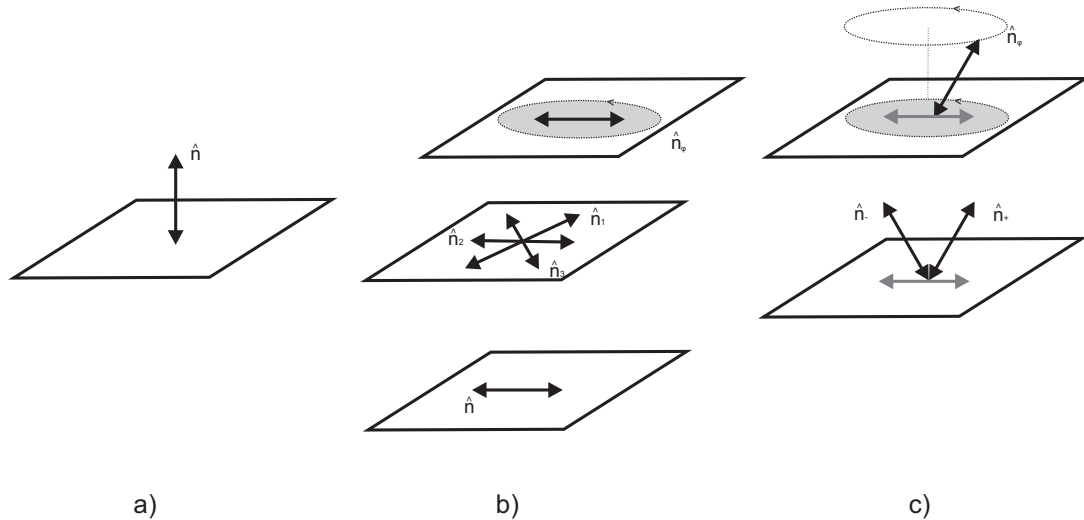


Figura 3.1: Vectores de anclaje para a) anclaje homeotrópico (alineación perpendicular a la superficie), b) anclaje planar (\hat{n}_φ , vector distribuido en el plano) para ejemplos estables y c) anclaje tildado ejemplo biestable (\hat{n}_φ , vector distribuido sobre la superficie de un cono).

Los resultados experimentales en los cuales se ha reportado alineamiento nemático biaxial continúan siendo limitados e inclusive controversiales. En el capítulo seis se analiza una de las formas conocidas de alineamiento nemático axial de un dipolo, inducida por la aplicación de un campo homogéneo externo (eléctrico o magnético) y el caso de anclaje planar inducido para partículas cuadrupolares bajo un campo homogéneo externo.

3.2. Alineamiento por un campo homogéneo externo aplicado

El efecto del alineamiento por la acción de un campo externo homogéneo eléctrico, \vec{E} , en partículas coloidales con incrustación multipolar en su centro de masa viene dada por la energía que adquieren del campo y la estabilidad que le representa su orientación. Ello se ve reflejado en las configuraciones de estabilidad con energía mínima que buscan adoptar.

Capítulo 4

Ecuación de Langevin

Una suspensión compuesta de partículas pequeñas dispersadas en un solvente es un caso difícil de tratar en términos de la Dinámica Molecular debido al tiempo característico del movimiento de las moléculas del solvente, el cual es considerablemente diferente al de las partículas dispersadas. Ello queda más claro al pensar en el movimiento de las moléculas del solvente que se mueven en su tiempo característico, τ_S , alrededor de las partículas del soluto casi inmóviles.

Una aproximación que nos permite abordar el problema del movimiento de las partículas del soluto dispersas en el solvente corresponde a considerar al solvente como un medio continuo y considerar al movimiento de las partículas dispersadas en dicho medio. En esta aproximación, la influencia de las moléculas del solvente es incluido dentro de las ecuaciones de movimiento de las partículas como una fuerza aleatoria. Este movimiento aleatorio, errático se observa en las partículas de polen que se mueve en agua. La ecuación de Langevin que es una ecuación estocástica de primer orden en la velocidad describe el movimiento aleatorio de las partículas coloidales (soluto) inducido por las moléculas del solvente este formalismo es el eje medular del método de Dinámica Browniana.

Sí las partículas coloidales que componen al soluto se encuentran suficientemente diluidas, de tal manera que cada partícula puede considerarse con un movimiento independiente, el movimiento de esta partícula Browniana (también denominada así en honor a Robert Brown) es gobernada por la ecuación de Langevin, ec. (1.1):

$$m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\gamma_T \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}^B(t) + \mathbf{f}^{int}(r, t)$$

Esta ecuación es válida para una suspensión coloidal de partículas esféricas. La fuerza aleatoria, también denominada fuerza de baño térmico, satisface las siguientes propiedades estocásticas:

$$\langle f_x^B(t) \rangle = \langle f_y^B(t) \rangle = \langle f_z^B(t) \rangle = 0 \quad (4.1)$$



$$\langle \{f_x^B(t)\}^2 \rangle = \langle \{f_y^B(t)\}^2 \rangle = \langle \{f_z^B(t)\}^2 \rangle = 2\xi_T k_B T \delta(t - t') \quad (4.2)$$

En donde $\delta(t - t')$ es la delta de Dirac. La ec.(4.2) modela la fuerza estocástica sobre las partículas Brownianas a altas temperaturas ya que el desplazamiento cuadrático medio (traslacional y rotacional) de cada componente de la fuerza aleatoria es proporcional a la temperatura del sistema. Dependiendo de la temperatura el solvente es posible inducir un movimiento más intenso de la fuerza estocástica.

Para poder realizar una simulación del movimiento de las partículas coloidales, la ec. (1.1) debe ser tomada de manera apropiada para llegar a una ecuación algebraica, como en el método de la dinámica Molecular. Si el intervalo de tiempo h es suficientemente pequeño tal que los cambios en las fuerzas son constantes, la ec. (1.1) puede ser resuelta como una ecuación diferencial estocástica de primer orden de la velocidad.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + h) = \mathbf{r}(t) + \frac{m}{\xi_T} \mathbf{v}(t) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\xi_T h}{m}\right) \right\} \\ + \frac{1}{\xi_T} \mathbf{f}(t) \left\{ h - \frac{m}{\xi_T} \left(1 - \exp\left(-\frac{\xi_T h}{m}\right) \right) \right\} + \Delta \mathbf{r}^B \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\mathbf{v}(t + h) = \mathbf{v}(t) \exp\left(-\frac{\xi_T h}{m}\right) + \frac{1}{\xi_T} \mathbf{f}(t) \left(1 - \exp\left(-\frac{\xi_T h}{m}\right) \right) + \Delta \mathbf{v}^B \quad (4.4)$$

Las variables $\Delta \mathbf{r}^B$ y $\Delta \mathbf{v}^B$ son el desplazamiento y velocidad aleatoria debido al movimiento de las moléculas del solvente. La relación de las componentes de $\Delta \mathbf{r}^B$ y $\Delta \mathbf{v}^B$ se expresan mediante una distribución normal de dos dimensiones, de igual manera para las otras componentes). Las ecuaciones (4.3) y (4.4) son aplicables al caso físico en donde los términos de inercia sean elementos a considerar.

4.1. Algoritmo-dinámica de tiempos largos

El algoritmo de Ermak y McCammon atiende propiedades sistemáticas de la dinámica configuracional e incluye los elementos estocásticos de la ecuación de Langevin, en donde para pequeños valores en el coeficiente de fricción ξ_T , los aspectos dinámicos dominan y en el caso de $\xi_T \rightarrow 0$, se recupera la mecánica clásica, Newtoniana.

Para un sistema con poca fricción, se requiere de la generalización de los procesos estocásticos e implementar el algoritmo de Verlet, este algoritmo sencillo en apariencia integra la ecuación de velocidad en donde las fuerzas que se contemplan se asumen con una variación temporal pequeña.



Esto permite generalizar el método de Ermak y McCammon, es considerando altos valores en ξ , en donde los aspectos dinámicos se vuelven menos importantes; es decir, para la dinámica configuracional de tiempos largos, las variables del momento son constantes en las ecuaciones de movimiento, bajo el tiempo de separación implícito en el método del operador proyección [6].

Tomando la ec. (1.1), y reescribiendola:

$$m\ddot{\mathbf{r}}(t) = -\xi_T\dot{\mathbf{r}}(t) + \sigma\mathbf{f}^B(t) + \mathbf{f}^{int}(r, t) = \frac{D_T}{k_B T}\dot{\mathbf{r}}(t) + \sigma\mathbf{f}^B(t) + \mathbf{f}^{int}(r, t) \quad (4.5)$$

donde D_T es el coeficiente de difusión traslacional, $\sigma\mathbf{f}^{int}(r, t)$ es la fuerza instantánea sistemática, que puede ser derivable de un potencial de interacción directa o externo) y la cantidad $\sigma\mathbf{f}^B(t)$ es un proceso estocástico que modela al baño térmico, en donde debe ser tomado en cuenta la función de autocorrelación delta para cada partícula, ec. (4.2).

Se busca promediar cada elemento de la ec.(4.5) durante un tiempo Δt que sea mucho más grande que el tiempo de relajación de las variables del momento.

$$\Delta t \gg \frac{mD_T}{k_B T} \quad (4.6)$$

En este promedio, el término de aceleración no contribuye, y los otros términos promediados en el tiempo tienen la forma:

$$\langle m\ddot{\mathbf{r}}(t) \rangle_{\Delta t} = 0 \quad (4.7)$$

$$\langle \xi_T\dot{\mathbf{r}}(t) \rangle_{\Delta t} = \xi_T \frac{\Delta \mathbf{r}}{\Delta t} \quad (4.8)$$

$$\langle \mathbf{f}^{int}(r, t) \rangle_{\Delta t} = \mathbf{f}^{int}(r, t) \quad (4.9)$$

$$\langle \sigma\mathbf{f}^B(t) \rangle_{\Delta t} = \frac{\sigma}{\sqrt{\Delta t}}\delta\mathbf{r}^B(t) \quad (4.10)$$

con lo cual, se tiene la siguiente expresión para la componente Δx :

$$\Delta x = \frac{\Delta t}{\xi_T} f^{int}(r_x, t) + \frac{\sigma\sqrt{\Delta t}}{\xi_T} \delta r_x^B(t) \quad (4.11)$$

y usando el hecho de que $\frac{1}{\xi_T} = \frac{D_T}{k_B T}$ y que $\frac{\sigma}{\xi_T} = \sqrt{2D_T}$.

$$\Delta x = \frac{D_t \Delta t}{k_B T} f^{int}(r_x, t) + \sqrt{2D_t \Delta t} * \delta r_x^B(t) \quad (4.12)$$



donde la $\delta \mathbf{r}^B(t)$ es escogida de manera independiente de una distribución Gaussiana de media cero y varianza $\langle (\delta \mathbf{r}^B(t))^2 \rangle = 2D_T \Delta t$.

Dicho algoritmo corresponde al desarrollado por Ermak y McCammon y es la ecuación básica en Dinámica Browniana.

4.2. Algoritmo de Ermak y McCammon, movimiento traslacional y orientacional

La metodología de la Dinámica Browniana considera las interacciones hidrodinámicas de multiples partículas coloidales interactuantes, en este trabajo, nos centramos en el método alternativo que trata a las fuerzas de fricción entre las partículas coloidales y el solvente, y que no considera las interacciones hidrodinámicas, este método simple en apariencia corresponde a una aproximación de primer orden debido a la complejidad que involucra el tratamiento de las interacciones hidrodinámicas. El análisis correspondiente de Ermak-McCammon [3] en tomado en consideración para una dispersión coloidal diluida, de donde se derivan las ecuaciones de movimiento para el vector de posición \mathbf{r}_i ($i=1,2,3,\dots,N$) de las i -ésimas partículas coloidales.

$$\mathbf{r}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{1}{\xi_T} h \mathbf{f}_i(t) + \Delta \mathbf{r}_i^B \quad (4.13)$$

En donde cada una de las componentes $\Delta \mathbf{r}_x^B, \Delta \mathbf{r}_y^B, \Delta \mathbf{r}_z^B$ del desplazamiento aleatorio $\Delta \mathbf{r}_i^B$ debe de satisfacer las siguientes propiedades estocásticas:

$$\langle x_i^B \rangle = \langle y_i^B \rangle = \langle z_i^B \rangle = 0 \quad (4.14)$$

$$\langle (\Delta x_i^B)^2 \rangle = \langle (\Delta y_i^B)^2 \rangle = \langle (\Delta z_i^B)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\xi_T} h \quad (4.15)$$

Cada una de las partículas debe de tener asociada una ecuación de movimiento para su centro de masa. El término \mathbf{f}_i ($i=1,2,3,\dots,N$) corresponde a una fuerza interacción que puede ser debido a un campo externo o a la interacción entre partículas. En nuestro caso de interes, las partículas coloidales presentan un momento multipolar el cual interacciona con un campo externo e induce una tendencia de alineamiento en la dirección del campo aplicado. En este punto, el movimiento rotacional de las partículas coloidales multipolares es influenciado por la aplicación de un campo externo por lo que el movimiento traslacional y rotacional de las partículas es tratado de manera simultánea en este trabajo.

Sí denotamos al vector unitario de las partículas coloidales con $\hat{\mathbf{u}}_i(t)$, la ecuación de cambio en $\hat{\mathbf{u}}_i(t)$ puede ser derivada bajo las mismas condiciones asumidas que en la ec. (4.15) y obtener una ecuación de movimiento para las orientaciones.



$$\hat{\mathbf{u}}_i(t+h) = \hat{\mathbf{u}}_i(t) + \frac{1}{\xi_R} h \mathbf{T}_i(t) \times \hat{\mathbf{u}}_i(t) + \Delta \hat{\mathbf{u}}_i^B \quad (4.16)$$

En donde ξ_R es el coeficiente de fricción del movimiento rotacional dado por $\xi_R = \pi\eta d^3$, $\mathbf{T}_i(t)$ es la torca actuando sobre la i -ésima partícula por alguna fuerza externa o de interacción. El término $\Delta \hat{\mathbf{u}}_i^B$ es el desplazamiento rotacional debido a la fuerza aleatoria (baño térmico) expresado por:

$$\Delta \hat{\mathbf{u}}_i^B = \Delta \phi_{\perp 1}^B \hat{\mathbf{u}}_{\perp 1} + \Delta \phi_{\perp 2}^B \hat{\mathbf{u}}_{\perp 2} \quad (4.17)$$

Los términos $\hat{\mathbf{u}}_{\perp 1}$ y $\hat{\mathbf{u}}_{\perp 2}$ son un par de vectores unitarios normales a la dirección de la partícula, donde $\phi_{\perp 1}^B$ y $\phi_{\perp 2}^B$ satisfacen las siguientes propiedades estocásticas:

$$\langle \phi_{\perp 1}^B \rangle = \langle \phi_{\perp 2}^B \rangle = 0 \quad (4.18)$$

$$\langle (\phi_{\perp 1}^B)^2 \rangle = \langle (\phi_{\perp 2}^B)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\xi_R} h \quad (4.19)$$

Al considerar los términos correspondientes en el movimiento traslacional y rotacional, denotamos la velocidad traslacional \mathbf{v}_i del centro de masa y la velocidad angular del vector unitario de orientación como $d\phi_i/dt = \omega_i$.

Las ecuaciones (4.13) y (4.16) gobiernan el movimiento traslacional y rotacional de las partículas coloidales, bajo la consideración de que las coordenadas del momento de las partículas han relajado, es decir que durante un intervalo de tiempo h , la fuerzas actuantes sobre las partículas coloidales son constantes; durante un tiempo infinitesimalmente pequeño. Esto es la esencia del algoritmo de Ermak-McCammon para la Dinámica Browniana.

La forma de generar los desplazamientos aleatorios de acuerdo a las ecuaciones (4.14) y (4.15) requiere del uso de una distribución normal de probabilidad, en donde el comportamiento de la variable estocástica es descrito por la distribución normal.

$$\rho_{normal} = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp(-x^2/2\sigma^2) \quad (4.20)$$

La varianza σ^2 es una medida de la variable estocástica x que se distribuye alrededor de un valor promedio $\langle x \rangle$ el cual es cero, mientras que la varianza, σ^2 , se define matemáticamente como:

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2 \quad (4.21)$$

Al tomar la ec. (4.20) y aplicarla a las ecuaciones (4.14) y (4.15), el desplazamiento aleatorio $\Delta \mathbf{r}_i^B$ en la dirección x se puede escribir como:



$$\rho_{normal}(\Delta \mathbf{x}_i^B) = \left(\frac{\xi_T}{4\pi k_B T h} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{\xi_T}{4k_B T h} (\Delta \mathbf{x}_i^B)^2 \right\} \quad (4.22)$$

Los términos $\Delta \mathbf{r}_i^B, \Delta \hat{\mathbf{u}}_i^B$ obedecen distribuciones normales similares, las cuales dan origen a los desplazamientos aleatorios que dependen fuertemente de la temperatura del sistema.

Capítulo 5

Dinámica Browniana (DB), de partículas coloidales anisótropas.

5.1. Introducción

En esta nueva era donde los métodos de análisis microscópicos son indispensables para generar nuevo conocimiento funcional que permita investigar nuevos fenómenos físicos a nivel coloidal, es importante poder realizar una caracterización y simulación de problemas tanto en física, matemáticas, química, biología, etc. En estas áreas se han vuelto indispensables los métodos de simulación debido a que son una herramienta extremadamente poderosa, por los resultados que permiten obtener, con los que es posible comparar y validar predicciones teóricas de una forma extremadamente sencilla, más cuando los experimentos son muy costosos y difíciles de implementar.

Al utilizar un modelo estocástico es posible describir la evolución temporal de las suspensiones coloidales, conformadas por miles de millones de partículas con ejes de simetría con tan solo algunos cientos de partículas, este modelo estocástico da resultados consistentes con los experimentos de dispersión de luz. Y todo esto debido a la cantidad de información que se obtiene de un proceso de simulación, el cual rivaliza con lo que se puede obtener en laboratorios y aún más, pues permite obtener información tanto de las posiciones y orientaciones de cada partícula a cada instante de tiempo, así como sus respectivas velocidades traslacionales y angulares.

De los diversos métodos que existen para realizar simulaciones de sistemas conformados por partículas coloidales, uno que presenta ventajas por el tamaño de partículas y escala temporal corresponde a la Dinámica Browniana, que nos permite dar una descripción detallada del sistema de muchas partículas.

La Dinámica Browniana es un método de simulación computacional que tiene por objetivo resolver numéricamente las ecuaciones de Langevin para un sistema de N -partículas que interactúan entre sí, dicha dinámica permite acceder a las diferentes escalas de tiempo en las cuales evoluciona el sistema lo cual puede ser visto hasta



cierto punto como un microscopio, pues permite observar a cada una de las partículas componentes en su escala espacial y temporal propia, con lo que se pueden hallar propiedades dinámicas, estructurales y termodinámicas del sistema.

5.2. Elementos de simulación

El método de simulación de Dinámica Browniana permite estudiar la dinámica de la escala coloidal (en tamaño y tiempo propios del sistema), mediante el uso de un algoritmo, que toma en cuenta las interacciones con el solvente, las interacciones que se desarrollan entre partículas (soluto) e inclusive agentes externos, por lo que desarrollar un algoritmo adecuado es vital para una descripción correcta de los sistemas físicos [6].

Es importante detallar cada uno de los pasos dentro del desarrollo del algoritmo de simulación, este proceso se puede desglosar en cinco elementos: condiciones iniciales, condiciones de frontera, cálculo de las fuerzas sobre las partículas, solución numérica de las ecuaciones de movimiento para finalmente hacer el cálculo de propiedades dinámicas del sistema coloidal [5].

5.2.1. Condiciones iniciales

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

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

La configuración inicial para la DB se introduce como un archivo externo con un código independiente del programa principal. Esto se realiza de esta manera debido a que la configuración inicial es simplemente un punto de partida en la simulación y no necesariamente implica una configuración de equilibrio (a menos que se requiera) del sistema. El parámetro importante en esta configuración es la cantidad de partículas que se desea simular, lo cual permite conocer las dimensiones del volumen en el que



van a estar confinadas las partículas.

5.2.2. Condiciones de frontera

Una suspensión coloidal está conformada usualmente por una cantidad $N \sim 6 \times 10^{23}$ partículas, para cada una de ellas es necesario resolver numéricamente sus ecuaciones de movimiento, lo cual implica resolver las $3N$ ecuaciones de posición, las $3N$ ecuaciones de orientación, las $3N$ ecuaciones de velocidad traslacional y las $3N$ ecuaciones de velocidad angular para cada partícula. Para un sistema que se encuentra en **equilibrio termodinámico** no es necesario resolver cada una de las ecuaciones de movimiento, basta con solo tomar una muestra pequeña de partículas y considerar que las velocidades tanto angulares como traslacionales son cero en la escala de tiempos largos (o regimen sobre amortiguado). Al considerar un arreglo de N partículas que se encuentran dentro de un cubo de dimensión V , aparecerán fuerzas de interacción que tendrán lugar en las paredes del cubo, éstas son distintas a las que se desarrollan en el bulto, nuestro objeto de interes son las partículas que se encuentran cercanas al centro del cubo, es decir, en el bulto.

Al implementar la DB, las partículas coloidales describen dos movimientos característicos, uno es el desplazamiento traslacional del centro de masa de las partículas esféricas monodispersas y el otro, es el correspondiente al movimiento rotacional del momento multipolar de las partículas coloidales.

5.2.3. Cálculo de fuerzas y torcas sobre las partículas

En una suspensión coloidal, el tiempo característico del movimiento de las partículas del solvente es considerablemente menor al de las partículas coloidales que se encuentran dispersas en el. Debido a que cada elemento posee tiempos y escalas de tamaño propios, es necesario hacer una consideración con las partículas del solvente y verlo como un medio continuo, en donde el efecto de las incesantes colisiones con las partículas coloidales dan origen al movimiento Browniano. En esta consideración, la influencia del solvente se incluye como una fuerza aleatoria al igual que una torca aleatoria.

Al considerar un volumen V con N partículas coloidales, observamos que cada una de ellas experimentará el efecto de fuerzas y torcas muy variadas, las cuales serán modeladas por una ecuación diferencial estocástica de segundo orden para la posición, dicha modelación permitirá describir el movimiento Browniano de partículas coloidales bajos los efectos de un potencial de interacción. Para dar una descripción dinámica, es necesario un espacio fase con $6N$ variables, que incluyan las posiciones del centro de masa y las orientaciones del momento multipolar de cada partícula.



Sí la suspensión de partículas coloidales es significativamente diluida tal que cada partícula pueda ser considerada independiente, el movimiento de las partículas será gobernado por la ecuación de Langevin en su forma traslacional para el centro de masa de las partículas esféricas [6]:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) = -\gamma_r \vec{v}_i(t) + \vec{f}_R(t) + \vec{f}_{ext(D,Q)}(r, t) + \vec{f}_{DD,QQ}(r, t) \quad (5.1)$$

- $\gamma \vec{v}(t)$ - es la fuerza de fricción.
- $\vec{f}_R(t)$ - es la fuerza estocástica causante del movimiento browniano traslacional.
- $\vec{f}_{ext(D,Q)}(t)$ - es la fuerza externa debido al campo externo homogéneo aplicado en donde tenemos dos casos: dipolo y cuadrupolo.
- $\vec{f}_{DD}(r, u, t)$ - es la fuerza de interacción Dipolo-Dipolo (D-D), Cuadrupolo-Cuadrupolo (Q-Q).

Por otro lado, la ecuación de Langevin en su forma rotacional es la que rige el movimiento de los vectores de orientación del momento dipolar y cuadrupolar de las partículas coloidales respectivamente [5]:

$$\frac{d}{dt} \vec{J}_i = -\gamma_r \vec{\Omega}_i + \vec{\tau}_R + \vec{\tau}_{ext(D,Q)} + \vec{\tau}_{DD,QQ} \quad (5.2)$$

- $\vec{J} = I_i \vec{\Omega}_i$ - momento angular de las partículas.
- $\gamma \vec{\Omega}(t)$ - es la torca hidrodinámica relativa a la fricción.
- $\vec{\tau}_R(t)$ - es la torca Browniana estocástica causante del movimiento browniano orientacional .
- $\vec{\tau}_{ext(D,Q)}(t)$ - es la torca externa debido al campo externo homogéneo aplicado en donde tenemos dos casos: dipolo y cuadrupolo.
- $\vec{\tau}_{DD}(r, u, t)$ - es la torca de interacción directa Dipolo-Dipolo (D-D), Cuadrupolo-Cuadrupolo (Q-Q).

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

5.2.4. Solución numérica de las ecuaciones de movimiento

La dinámica configuracional correspondiente a tiempos cortos y largos es de interés para nuestro análisis, en especial en tiempos largos las variables de momento pueden ser eliminadas de las ecuaciones de movimiento usando a la aplicación del método operador de proyección [6]. El resultado en la dinámica Browniana, es descrito por la



ecuación de Langevin traslacional para la posición del centro de masa de las partículas coloidales [Ermak and Yeh; Ermak 1975] [6]:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{D_0^T}{k_B T} \vec{f}(t) \Delta t + \delta \vec{r}^B(t) \quad (5.3)$$

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

De manera análoga, existe una ecuación de Langevin rotacional que describe la dinámica del vector de orientación de las partículas coloidales:

$$\hat{u}_i(t + \Delta t) = \hat{u}_i(t) + \frac{D_0^R}{k_B T} (\vec{\tau}(t) \times \hat{u}_i(t)) \Delta t + \delta \hat{u}^B(t) \quad (5.4)$$

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

5.3. Cálculo de propiedades

La simulación en DB permite obtener propiedades dinámicas del sistema con una gran precisión, como lo son los coeficientes de transporte de materia, mediante el uso del desplazamiento cuadrático medio traslacional y rotacional, dichos coeficientes se definen en función de la respuesta del sistema a las perturbaciones que sufre.

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

Para obtener dicho desplazamiento cuadrático medio es necesario seguir la trayectoria de cada una de las N partículas que conforman la suspensión coloidal, hallar su desplazamiento, elevarlo al cuadrado y obtener su valor promediando con el tiempo.

Esto nos permite obtener los desplazamientos cuadráticos medios para los casos traslacional y rotacional. Con esta información es posible calcular la difusión traslacional



y orientacional para así darnos una mejor idea del cambio de fase en el sistema coloidal. Al tener toda la información de traslación del centro de masa de la partícula esférica y su homóloga para el vector de orientación es necesario hacer una visualización del movimiento y para ello se utiliza Visual PythonTM.

Al conocer el DCMT, es posible hallar el coeficiente de difusión traslacional dado por (en tres dimensiones):

$$D^T = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle \quad (5.5)$$

donde $\vec{v}_i(t)$ es la velocidad del centro de masa de una partícula coloidal. Está ecuación tiene su correspondiente en la relación de Einstein, válida en tiempos largos:

$$D^T = \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}_i(t) \cdot \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (5.6)$$

aquí $\vec{r}_i(t)$ es la posición del centro de masa de la partícula coloidal. Este cómputo debe realizarse para cada una de las N partículas coloidales en la simulación [6].

Para la difusión orientacional obtenemos una ecuación similar, solo que ahora $\hat{u}_i(t)$ es el vector de orientación de la partícula coloidal:

$$D^R = \frac{1}{4t} \langle |\hat{u}_i(t) \cdot \hat{u}_i(0)|^2 \rangle \quad (5.7)$$

Es importante hacer notar que cada movimiento tiene coeficientes asociados D_0^T y D_0^R , de tal manera que:

$$D_0^T = \frac{k_B T}{6\pi\eta\sigma} \quad (5.8)$$

$$D_0^R = \frac{k_B T}{8\pi\eta\sigma^3} = \frac{3}{4\sigma^2} D_0^T \quad (5.9)$$

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

$$D_0^{*R} = \frac{3}{4} D_0^{*T} \quad (5.10)$$

Capítulo 6

Resultados

En este trabajo de tesis, se realizó el estudio de un sistema coloidal, compuesto por partículas esféricas monodispersas con momento multipolar en su centro de masa, dipolar o cuadrupolar, que se encuentran en un baño térmico a una temperatura, T , confinadas en un volumen, V , enfocándonos en el bulto podemos evitar interacciones no deseadas con las paredes del contenedor, bajo estas consideraciones se aplica un campo homogéneo externo el cual induce un cambio en la dinámica rotacional de las partículas permitiendo la aparición de fases ordenadas, al ganar estas estructura orientacional.

Nuestro sistema coloidal se encuentra poco contrado, es decir, con una densidad de partículas dada por $\rho^*(= \rho\sigma^3=0.005)$. Esta dilución en las partículas coloidales ocasiona que las interacciones entre los pares de partículas sea débil comparada con la energía potencial que obtienen al estar en presencia de un campo homogéneo externo, $\{U_{ext}^D(\cos\theta), U_{ext}^Q(\cos\theta)\} > U_{DD}(\vec{\mu}_i, \vec{\mu}_j, \vec{r}_i - \vec{r}_j)$. La inclusión de dicho campo externo en la dinámica orientacional inducirá en las partículas coloidales multipolares un cambio en su fase, isotrópica inicial, con poca estructura orientacional, dando como resultado la aparición de fases ordenadas, cuando se incrementa la intensidad del campo externo aplicado. En esta transición de fase continua a la fase nemática, el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio rotacional es importante para poder determinar si hay o no una transición de fase. Y más aún cuando el campo externo restringe el movimiento de las partículas coloidales, creando una pérdida de movilidad orientacional a medida que se inducen las fases ordenadas.

Las características de nuestro sistema en equilibrio térmico, vienen dadas por los siguientes parámetros adimensionales: ρ^* , $\mu^{*2} = \beta\mu^2/\sigma^3=0.4$ para el dipolo, y $\Theta^{*2} = \beta\Theta^2/\sigma^5=0.4$ (igualmente escalada con el inverso de la temperatura de equilibrio) para el caso del cuadrupolo. Mientras que el campo externo adimensional para nuestros cálculos es, $E_{0D}^* = \beta\mu E_0$ para el caso de partículas dipolares y $E_{0Q}^* = \beta\Theta E_0$ para el caso de partículas cuadrupolares (donde μ y Θ son el momento dipolar y cuadrupolar respectivamente). Donde $\beta = 1/k_B T$ es el inverso de la energía térmica ($T \approx 300K$) y σ es el radio de la partícula.

6.1. Análisis de partículas coloidales dipolares

Durante la dinámica de Langevin para las partículas dipolares, aplicamos un campo externo, el cual da energía potencial al sistema, dependiendo únicamente de la orientación del vector del momento dipolar de la partícula coloidal respecto la dirección del campo aplicado, lo cual nos lleva a configuraciones de energía mínima y máxima, estables e inestables respectivamente, para nuestro sistema.

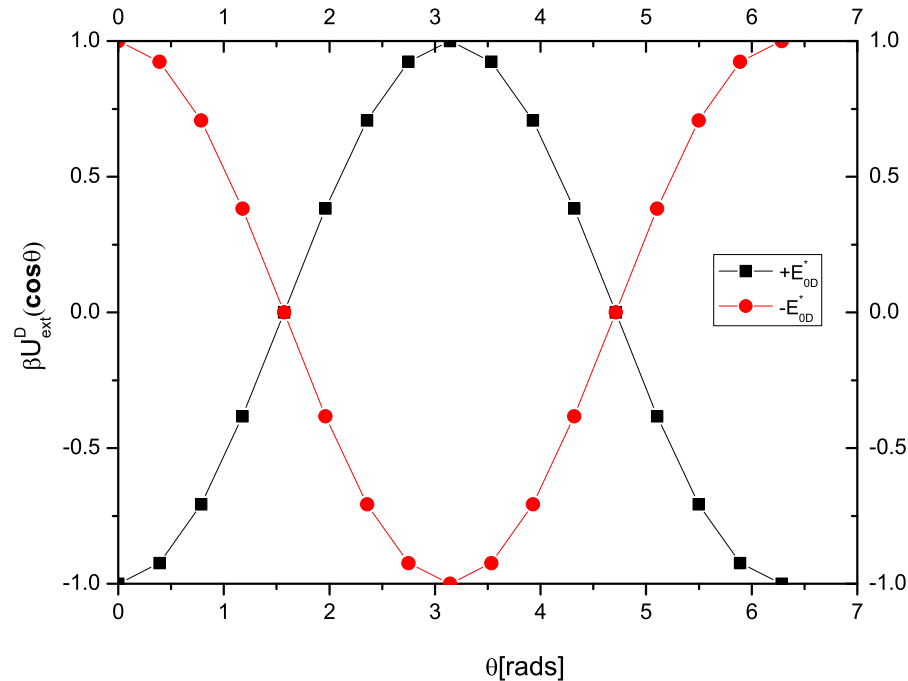


Figura 6.1: Potencial de interacción del campo externo con la partícula dipolar, adimensionado con el inverso de la energía térmica $\beta U_{ext}^D(\cos \theta)$.

Para ello, consideramos dos configuraciones de campo aplicado,

Dirección de campo externo homogéneo aplicado \hat{k} :			
Orientación $E_0 \hat{k}$	Configuración	Orientación $-E_0 \hat{k}$	Configuración
$0, 2\pi$	Estable de $U_{ext}^D = \min$	$0, 2\pi$	Inestable de $U_{ext}^D = \max$
$\pi/2$	Inestable de $U_{ext}^D = 0$	$\pi/2$	Inestable de $U_{ext}^D = 0$
π	Inestable de $U_{ext}^D = \max$	π	Estable de $U_{ext}^D = \min$
$3\pi/2$	Inestable de $U_{ext}^D = 0$	$3\pi/2$	Inestable de $U_{ext}^D = 0$

Cuadro 6.1: Configuraciones de energía mínima y máxima de las partículas coloidales bajo los efectos del campo externo aplicado.



En donde, finalmente el campo externo que es constante en magnitud, buscará llevar a las partículas coloidales dipolares a la configuración de energía mínima, lo cual ocurre en $\theta \simeq 0$, en donde también se obtiene la fase ordenada nemática, dada la alineación del momento dipolar de las partículas en la dirección del campo aplicado.

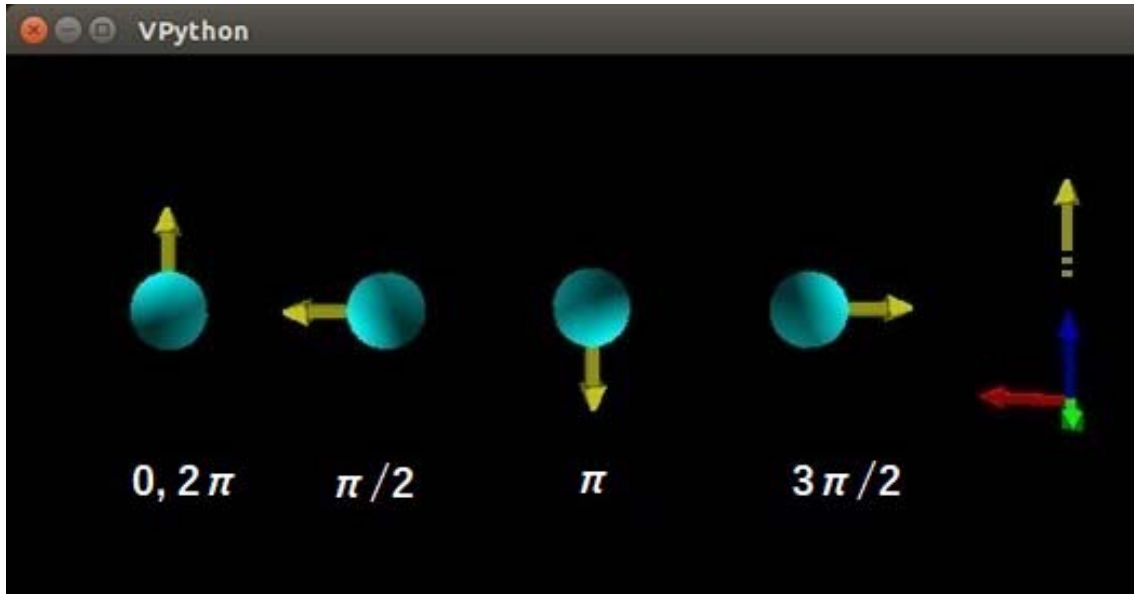


Figura 6.2: Configuraciones de estabilidad de una partícula coloidal dipolar en presencia de un campo externo constante, las cuales están dadas sobre la dirección de la flecha amarilla punteada ($+E \hat{k}$).

El sistema coloidal, parte de una configuración isotrópica para las orientaciones del momento dipolar, mientras que para su centro de masa, se colocan en una red cristalina, la cual garantiza la densidad de partículas que deseamos:

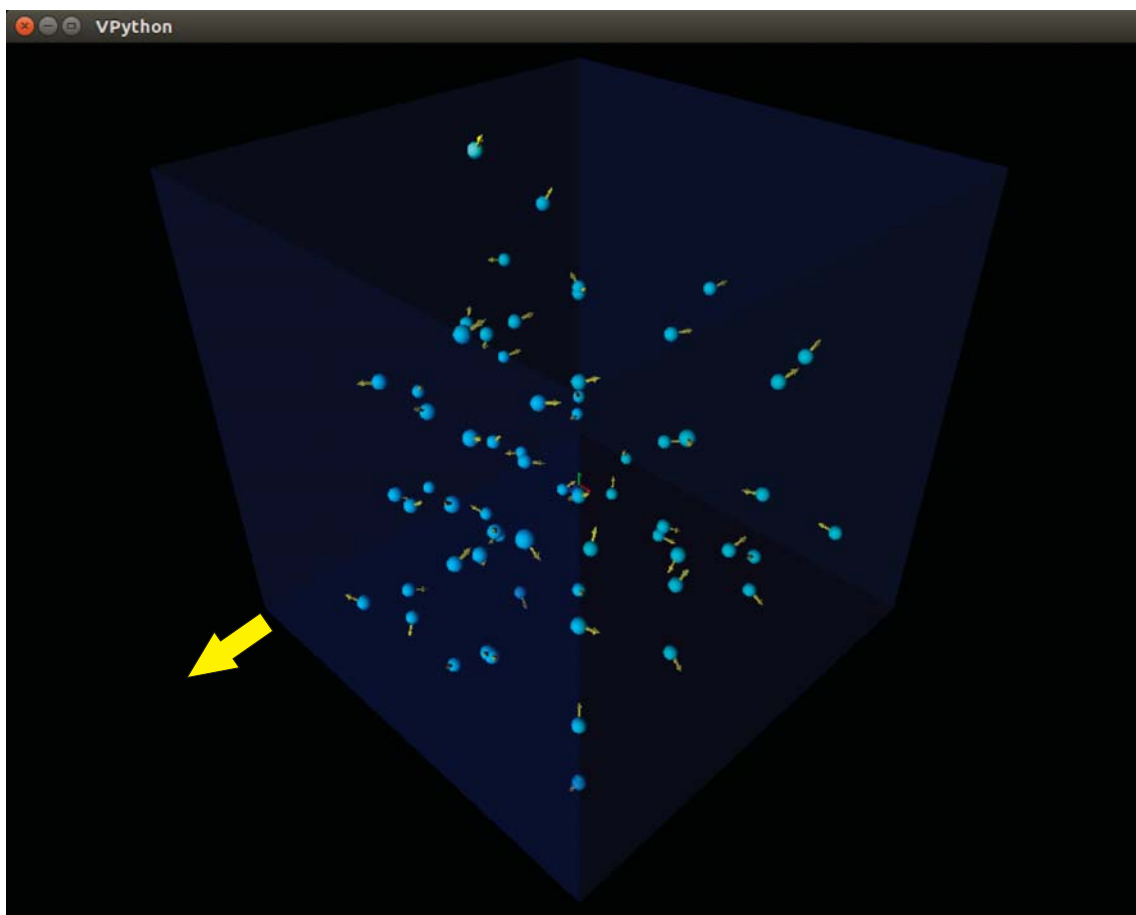


Figura 6.3: Fase isotrópica en los coloides dipolares, la flecha amarilla es una proyección del eje $+z$.



Después de un tiempo, el sistema coloidal se encuentra en una fase nemática inducida, en donde el vector del momento dipolar se alinea en la dirección del campo aplicado:

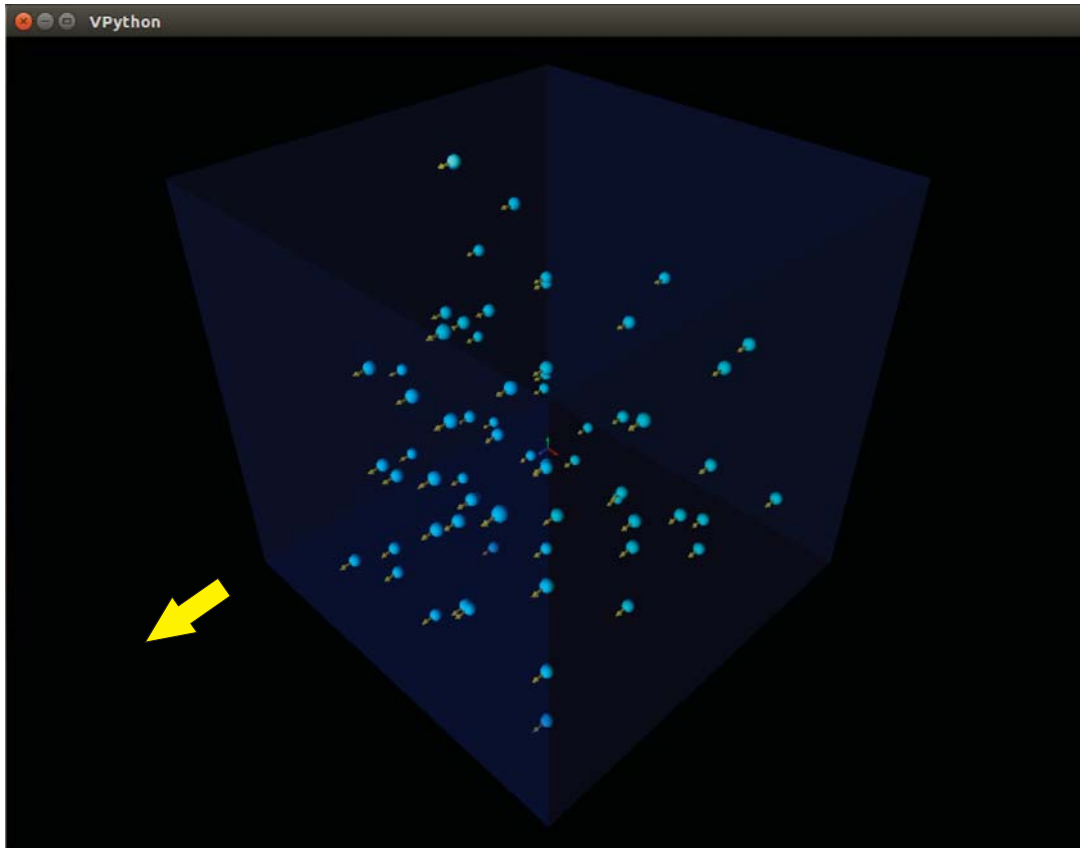


Figura 6.4: Fase nemática inducida donde el ángulo polar $\theta \simeq 0$, ángulo entre el vector del momento dipolar y el eje $+z$ (flecha amarilla) en los coloides dipolares con un campo aplicado de $E_{0D}^* = 5$.

Durante el proceso de orientaciones de los coloides dipolares, observamos como sus componentes del vector del momento dipolar se modifican dinámicamente hasta alcanzar el estado de energía mínima.

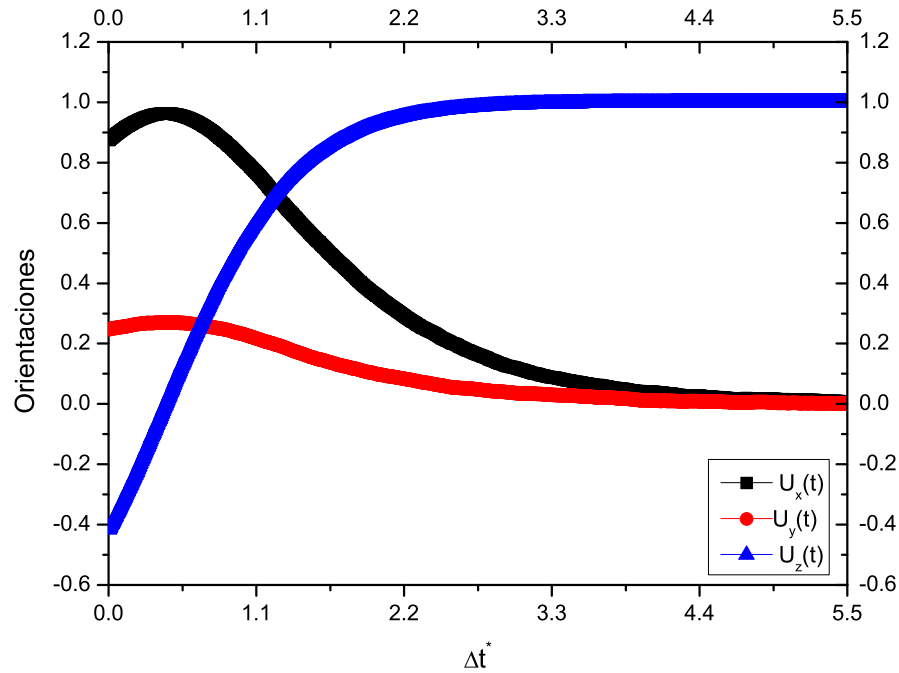


Figura 6.5: Fase nemática inducida donde el ángulo polar $\theta \rightarrow 0$ a medida que el vector de orientación del momento dipolar $\hat{u}(t)$ se alinea en la dirección del campo aplicado, sobre el eje z , con un campo aplicado de $E_{0D}^* = 5$.

Las partículas dipolares obtendrán la configuración de energía mínima a medida que el ángulo de separación, θ , se hace cero, lo cual por condición de normalidad implica que una coordenada será máxima ($u_z(t) \rightarrow 1$) mientras que las otras dos se harán mínimas ($\{ u_x(t), u_y(t) \} \rightarrow 0$).

$$\text{Condición de normalidad } \hat{u}(t) = \sqrt{u_x^2(t) + u_y^2(t) + u_z^2(t)}$$



6.2. Análisis de coloides cuadrupolares

De igual manera, durante la dinámica de Langevin para las partículas coloidales cuadrupolares, la forma del campo aplicado favorecerá la aparición de configuraciones de energía mínima:

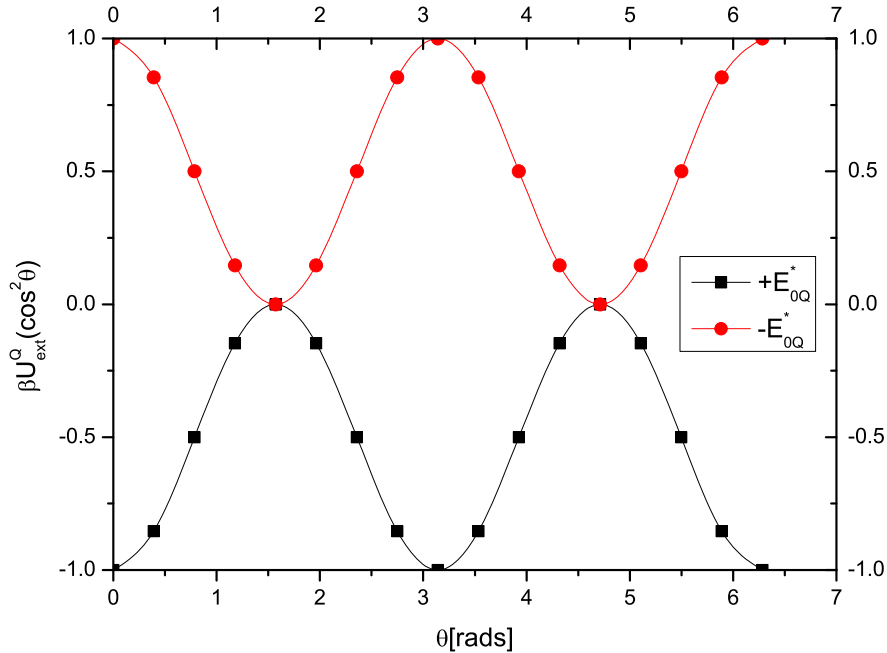


Figura 6.6: Potencial de interacción del campo externo con la partícula cuadrupolar, adimensionado con el inverso de la energía térmica $\beta U_{ext}^Q(\cos^2 \theta)$.

Las configuraciones estables de energía corresponden a:

Dirección del campo externo aplicado \hat{k} :			
Caso I	Configuración	Caso II	Configuración
$0, 2\pi$	Inestable de $U_{ext}^Q = max$	$0, 2\pi$	Estable de $U_{ext}^Q = min$
$\pi/2$	Estable de $U_{ext}^Q = min$	$\pi/2$	Inestable de $U_{ext}^Q = max$
π	Inestable de $U_{ext}^Q = max$	π	Estable de $U_{ext}^Q = min$
$3\pi/2$	Inestable de $U_{ext}^Q = min$	$3\pi/2$	Inestable de $U_{ext}^Q = max$

Cuadro 6.2: Configuraciones de energía mínima y máxima de las partículas coloidales cuadrupolares bajo los efectos del campo externo aplicado.

Las configuraciones de energía mínima que se obtienen para: Caso I y Caso II, son mostradas a continuación, el caso I, es de especial interes por la naturaleza de la fase normal que además muestra un anclaje sobre el plano perpendicular a la dirección del campo aplicado:

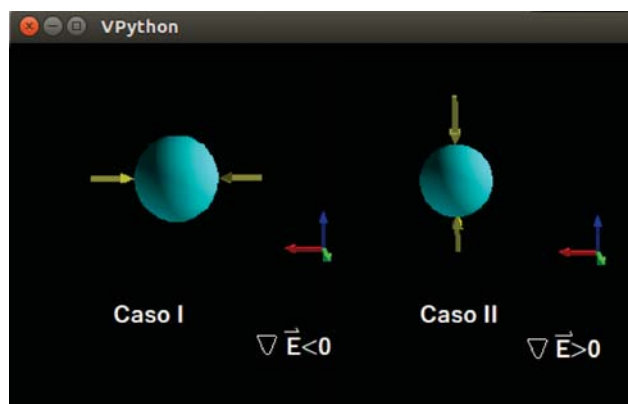


Figura 6.7: Configuraciones de estabilidad de una partícula coloidal cuadrupolar en presencia de los casos I y II.

Las dinámicas implementadas para nuestros sistemas, parten de una fase isotrópica en las orientaciones, lo cual visualmente corresponde a:

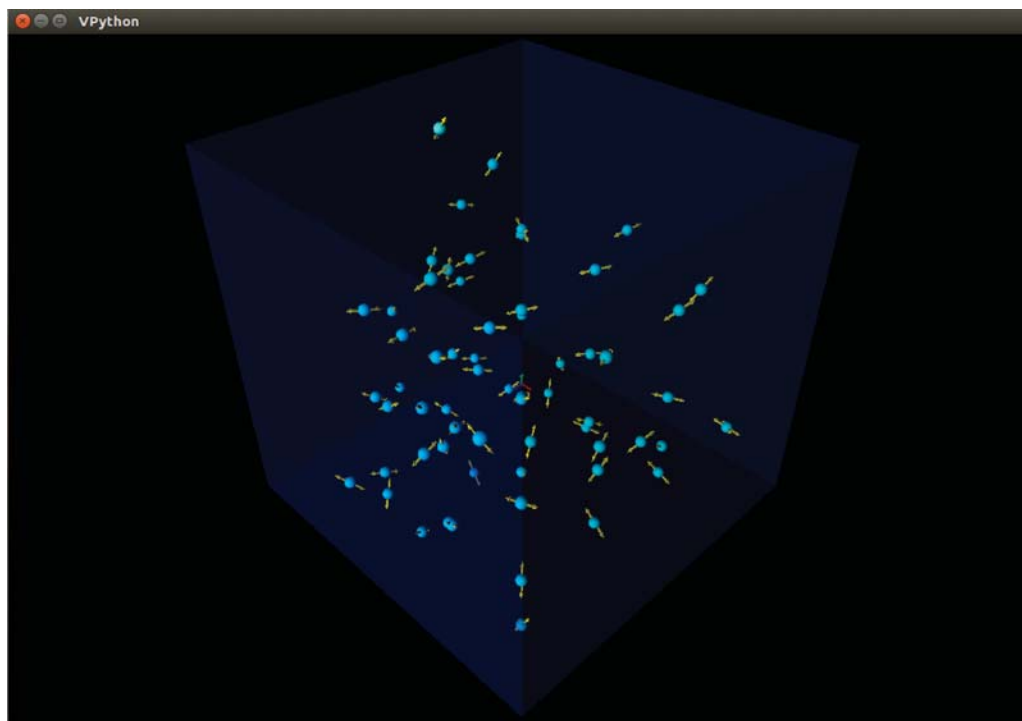


Figura 6.8: Fase isotrópica en las orientaciones de las partículas cuadrupolares.



6.2.1. Caso I

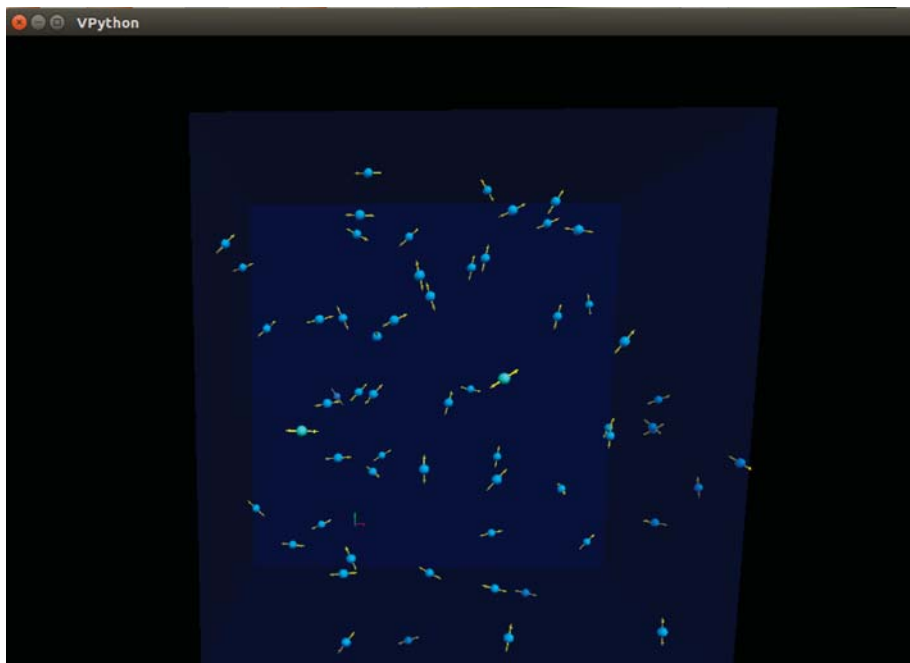


Figura 6.9: Fase normal inducida en las partículas cuadrupolares, los vectores de orientación, se encuentran distribuidos sobre distintos planos (vista sobre plano XY) con un campo de $E_{0Q}^* = -5$.

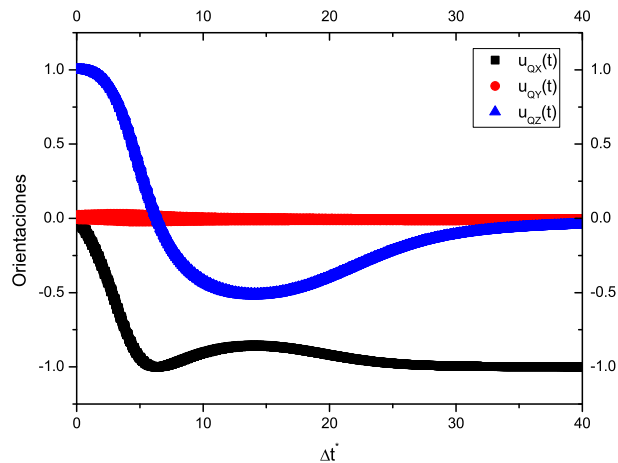


Figura 6.10: Dinámica orientacional de la fase normal inducida, en donde se observa la orientación del momento cuadrupolar perpendicular al eje de la dirección del campo aplicado con un campo de $E_{0Q}^* = -5$.

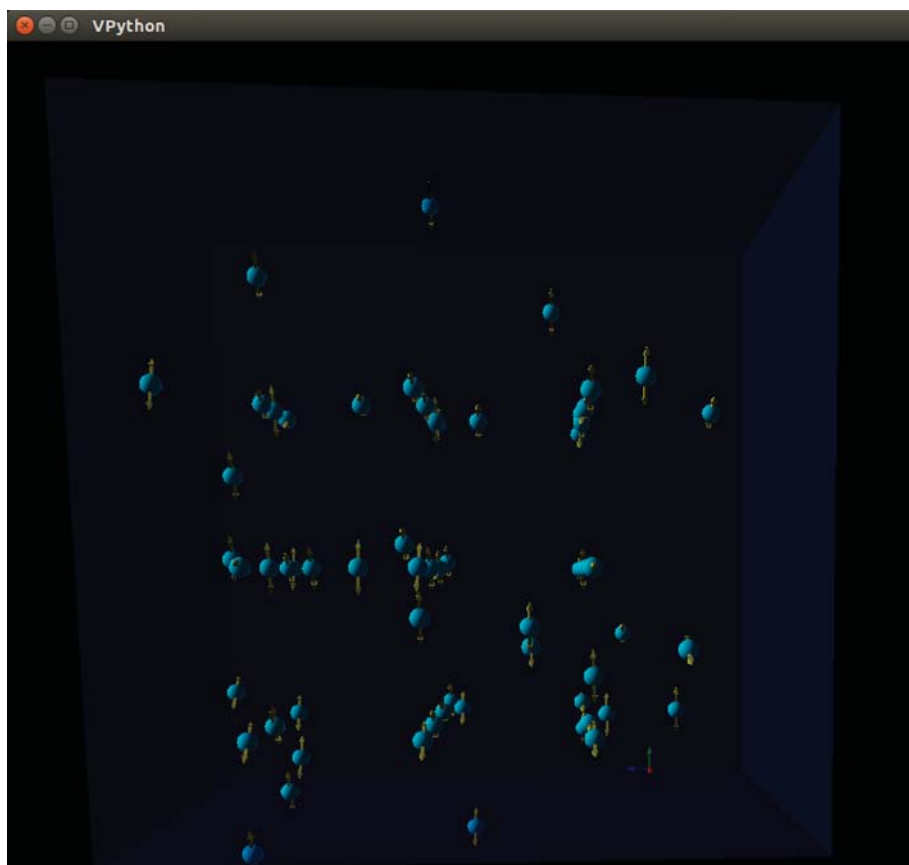


Figura 6.11: Fase normal inducida en las partículas cuadrupolares, vista lateral, en donde se observa el alineamiento perpendicular a la dirección del eje donde es aplicado el campo, $E_{0Q}^* = -5$.

La dinámica, nos muestra que la interacción del campo aplicado con las partículas cuadrupolares consigue llevar al sistema a una configuración de energía mínima inducida, la cual corresponde al caso en el que el eje principal de las partículas cuadrupolares se oriente perpendicularmente al eje en donde es aplicado el campo externo (es decir $\theta \rightarrow \{\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}\}$), esta restricción en el movimiento rotacional tiene como consecuencia, que en el vector de orientación, en términos de coordenadas, tenga una componente que gradualmente va tendiendo a cero, mientras que las otras dos restantes, toman un valor fijo, el cual varía de partícula a partícula, estos posibles valores dependen de la orientación inicial $\hat{u}(t=0)$ y del momento en el que sienten la interacción con el campo externo. Llevandonos a observar un anclaje planar, este anclaje planar, por su naturaleza, es observado en ciertas superficies dentro del ámbito de los cristales líquidos, lo cual, dependiendo del tipo de pulido (o interacción de contacto que se desarrolla) sobre la superficie de contacto, les permite alinear al cristal líquido en una dirección en particular, en nuestro caso observamos anclaje planar debido al campo externo aplicado.



Caso I

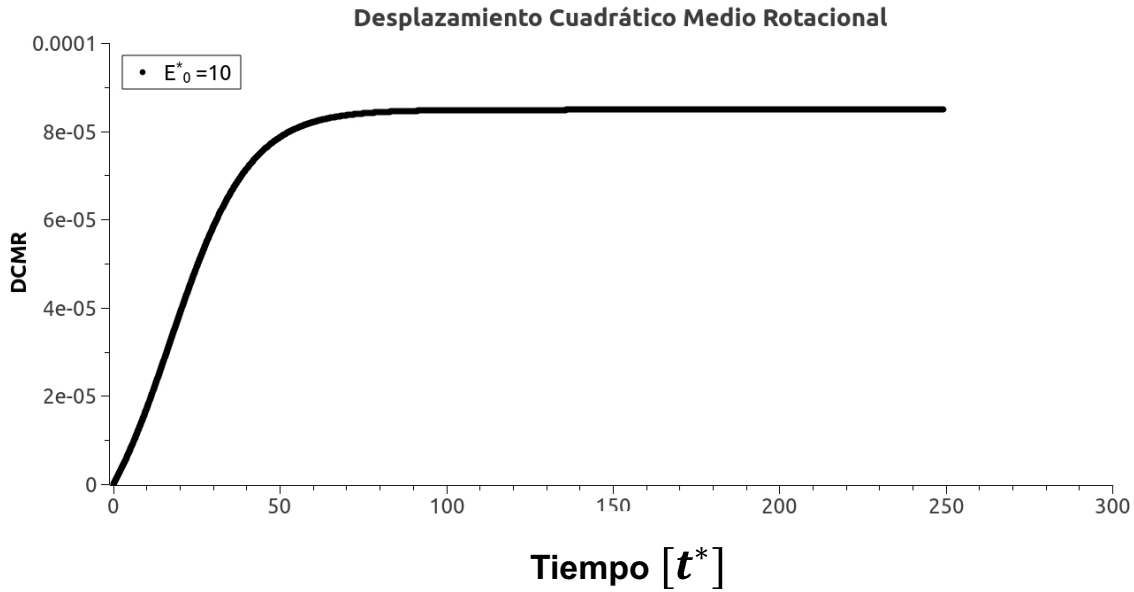


Figura 6.12: Evolución del desplazamiento cuadrático medio rotacional a la fase normal inducida, en donde se observa que el sistema pierde movilidad a medida que se orientan las partículas cuadrupolares con un campo $E_{0Q}^* = -5$.

6.2.2. Caso II

Bajo esta configuración de campo aplicado, la interacción del campo con las partículas cuadrupolares lleva al sistema a una nueva configuración de energía mínima inducida, esta corresponde al caso en el que el eje principal de las partículas cuadrupolares se oriente paralelamente al eje en donde es aplicado el campo externo (es decir $\theta \rightarrow \{0, \pi\}$), lo cual en terminos del vector de orientación implica que dos componentes se hacen cero mientras que una componente se hace máxima, siempre en todo momento conservando la condición de norma unitaria.

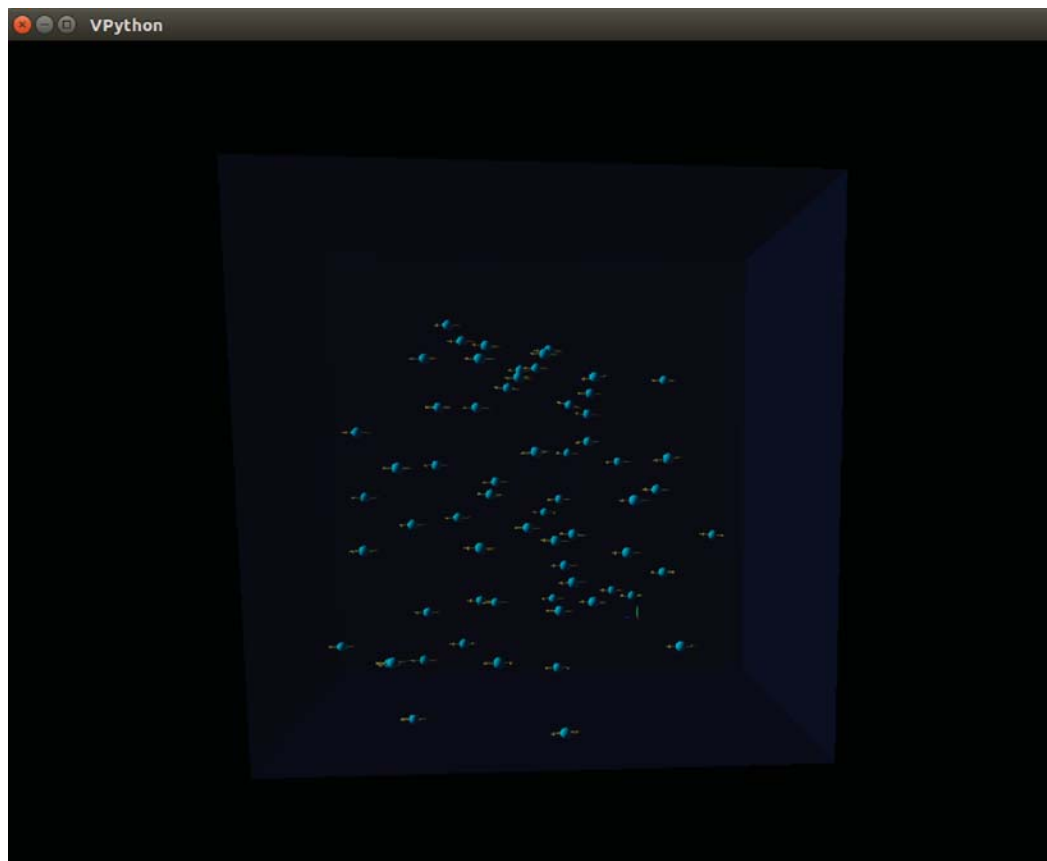


Figura 6.13: Fase nemática axial inducida, en las partículas cuadrupolares, vista lateral en donde se observa el alineamiento sobre la dirección del campo aplicado con un campo de $E_{0Q}^* = 5$.

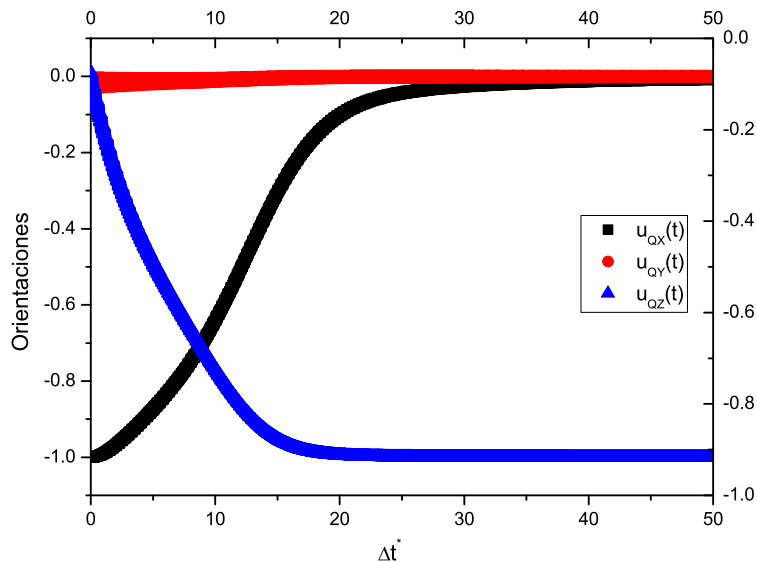


Figura 6.14: Dinámica rotacional de la fase axial inducida, en donde se observa la orientación del momento cuadrupolar paralelo a la dirección del campo aplicado con un campo de $E_{0Q}^* = 5$.

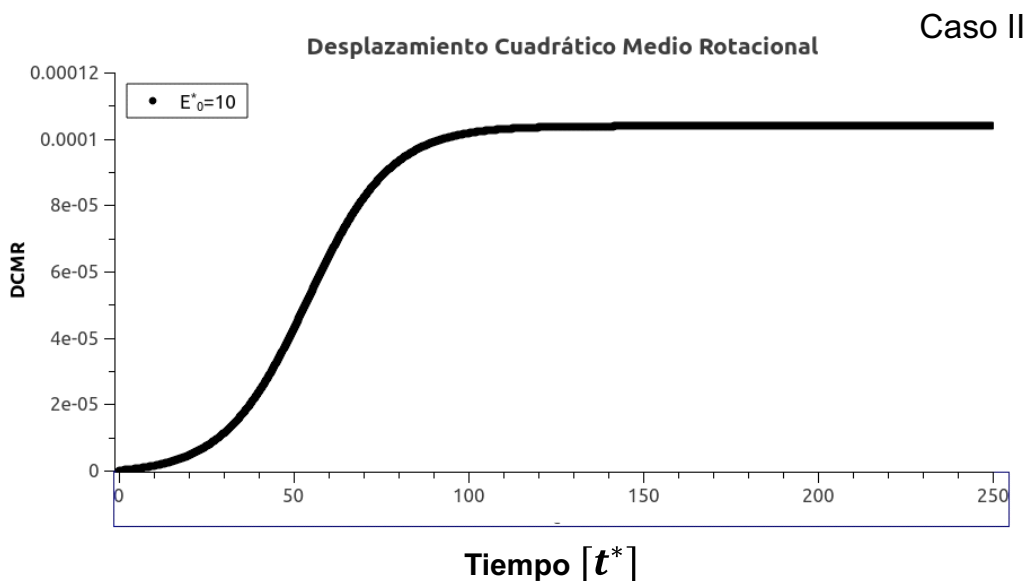


Figura 6.15: Evolución del desplazamiento cuadrático medio rotacional a la fase nemática axial inducida, en donde se observa que el sistema pierde movilidad a medida que se orientan las partículas cuadrupolares con un campo $E_{0Q}^* = 5$.

Conclusiones

En este trabajo realizamos un estudio y análisis de la dinámica de partículas coloidales con momento multipolar (dipolar y cuadrupolar) en un medio continuo, denominado solvente. Se considera que el sistema coloidal se encuentra compuesto por partículas esféricas monodispersas en equilibrio térmico, sin los efectos de un campo externo aplicado se encontrarán en una fase isotrópa y no tendrá estructura orientacional, mientras que al aplicar un campo externo, este interaccionará con los momentos multipolares de cada una de las partículas produciendo un ordenamiento del sistema coloidal, dependiendo únicamente del ángulo polar, θ , medido desde el eje $+z$.

En ambos, coloides dipolares y cuadrupolares, el desplazamiento cuadrático medio rotacional es un indicativo del proceso difusivo rotacional y de cómo este se va modificando a medida que las partículas coloidales se alinean en la dirección del campo aplicado, durante dicho proceso, se induce una fase ordenada, la nemática que se observa en los coloides dipolares, lo cual restringe el movimiento a una pequeña área de la esfera unitaria en la que se da el movimiento rotacional.

Para los coloides cuadrupolares, las fases que aparecen son dos y ellas dependen de la forma en como se aplique el campo externo:

i) Caso I, considerando un gradiente del campo negativo, las alineaciones resultantes de las partículas cuadrupolares son perpendiculares al eje z (cuando $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$), lo cual da lugar a una fase normal, este ordenamiento es un caso especial de la fase biaxial, al mismo tiempo se observa una fase isótropa sobre el plano XY en donde cada una de las partículas cuadrupolares queda anclada por los efectos del campo externo, es decir, el vector unitario de orientación tiene la forma $\hat{u}(u_x, u_y, u_z \rightarrow 0)$ dichas orientaciones quedan distribuidas con un ángulo azimutal $\varphi[0, 2\pi]$.

ii) Caso II, considerando un gradiente del campo positivo, las alineaciones resultantes de las partículas cuadrupolares son paralelas (cuando $\theta \rightarrow 0$) y antiparalelas (cuando $\theta \rightarrow \pi$) al eje z , lo cual corresponde a una fase nemática axial.

Durante la dinámica de Langevin, el Desplazamiento Cuadrático Medio Rotacional es un indicativo de la pérdida de movilidad rotacional de las partículas multipolares, las cuales se van orientando, y en el caso I, nos indica un fenómeno poco observado fuera del ámbito de los cristales líquidos, el anclaje planar.

Apéndice A: Parámetros de simulación

Parámetros en la simulación			
Densidad de número reducida	ρ^*	0.005	
Momento dipolar reducido	μ^*	0.6324	
Momento cuadrupolar reducido	Θ^*	0.6324	
Energía térmica (300 k)	$k_B T$	4.1419×10^{-21}	joules
Campo externo aplicado	$\{ E_{0D}, E_{0C} \} / k_B T$	0.0,10	
Tiempo difusivo	t	7.14251×10^{-6}	segundos
Radio de la partícula	r	0.5×10^{-6}	metros
Masa de la partícula	m	8.4×10^{-15}	kilogramos
Coefficiente de difusión partícula libre	D_0	4.90195×10^{-13}	m^2/s
Coefficiente de difusión traslacional	D_T	0.0007	
Coefficiente de difusión rotacional	D_R	0.0021	

Cuadro 6.3: Parámetros en la simulación.

Apéndice B: Números Aleatorios

Para generar los desplazamientos aleatorios en la evolución temporal de las partículas coloidales, la Dinámica Browniana necesita de la generación e incorporación de números aleatorios que tengan una distribución acorde a la distribución de probabilidad de Gauss (o normal). En la distribución de probabilidad $\rho(x)$, que corresponde a la distribución Gaussiana, se asume que la variable estocástica x corresponde al desplazamiento aleatorio, dicha variable tiene un comportamiento dado por:

$$\rho(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (6.1)$$

en donde \bar{x} corresponde al promedio y σ^2 a la varianza de la variable estocástica x . Las siguientes ecuaciones son usadas a la par de un generador de números aleatorios (para que R_1 y R_2 arrojen secuencias de números entre $[0,1]$), de distribución uniforme, para generar a la variable estocástica con la forma de la distribución Gaussiana.

$$\begin{aligned} x &= \bar{x} + (-2\sigma^2 \ln(R_1))^{1/2} \text{Cos}(2\pi R_2) \\ x &= \bar{x} + (-2\sigma^2 \ln(R_1))^{1/2} \text{Sin}(2\pi R_2) \end{aligned} \quad (6.2)$$

Con las expresiones implementadas con los valores de R_1 y R_2 , es posible asignar los desplazamientos aleatorios para cada una de las componentes $\delta r_i^G, \delta u_i^G$, dicha técnica corresponde al método de Box-Müller. Los parámetros que la Dinámica Browniana necesita, corresponden a que la distribución Gaussiana tenga media cero y varianza $2D_{\{t,r\}}\delta t$, ver la Figura 6.14 :

$$\delta r_i^G, \delta u_i^G = \begin{cases} \mu = 0 \\ \sigma^2 = 2D_{\{t,r\}}\delta t \end{cases}$$

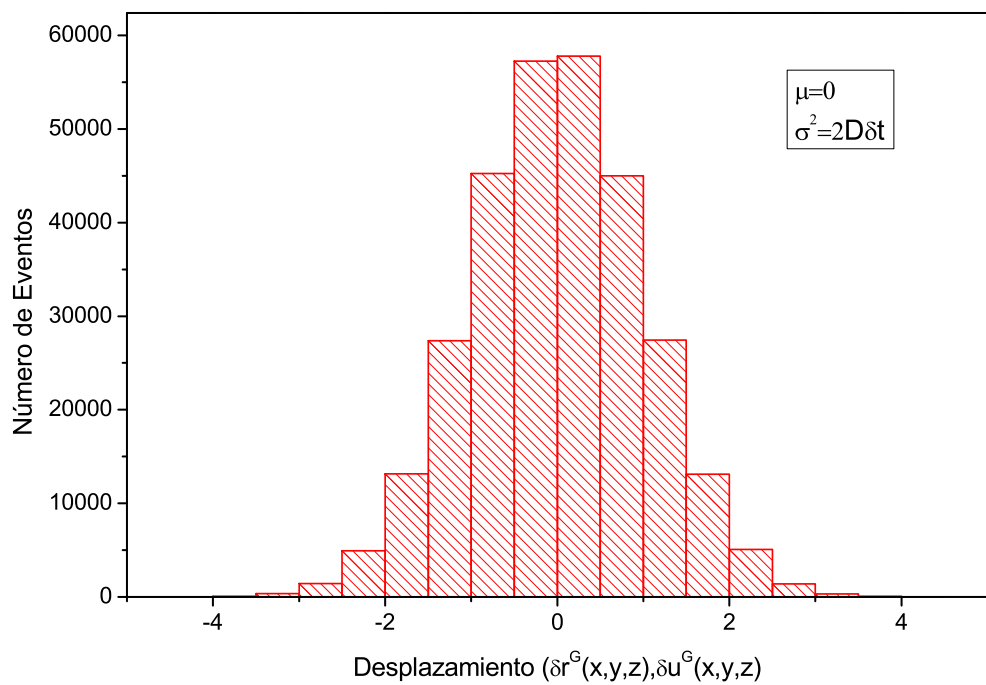


Figura 6.16: Cada componente $\delta r_{x,y,z}^G$ y $\delta u_{x,y,z}^G$ es escogida independientemente de una distribución Gaussiana con media cero y varianza $\langle \delta r_i^G \rangle = 2D_t\delta t, \langle \delta u_i^G \rangle = 2D_r\delta t$. [6]

Bibliografía

- [1] E. Ramírez-Solano *Difusión orientacional en sistemas coloidales multipolares: análisis numérico y de simulación* (Tesis de Licenciatura), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México , 2018.
- [2] Luckhurst, Geoffrey R. and Sluckin, Timothy J. (eds.), *Biaxial nematic liquid crystals: theory, simulation and experiment*, Chichester, GB. Wiley, 205 pp, 2015.
- [3] D.L. Ermak , J. Chem. Phys., 62, 4197-4203 (1975).
- [4] J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, 1a edición (Elsevier, Países Bajos, 2003).
- [5] A. Satoh, *Introduction to Practice of Molecular Simulation* (Elsevier, Japan, 2011).
- [6] M. P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [7] R. Ramírez-Sánchez, *Propiedades orientacionales en cristales coloidales multipolares* (Tesis de doctorado), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, 2012.
- [8] E. Espíndola-Ramos, *Clasificación de fases nemáticas inducidas en coloides dipolares y cuádrupolares* (Tesis de licenciatura), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, 2014.
- [9] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2a edición (Clarendon Press, Gran Bretaña, 2003).
- [10] Jerome B., *Surface effects and anchoring in liquid crystals*, Reports on Progress in Physics, 54(3), 391-451, 1991. doi:10.1088/0034-4885/54/3/002.