



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

**Transición de fase Isótropo-Nemática de rodillos
duros controlados por un flujo elongacional**

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADA EN FÍSICA APLICADA

por

Berenice Yólotl Pérez Cacho

asesorada por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

H. Puebla de Zaragoza.

Agosto 2016

Transición de fase Isótropo-Nemática de rodillos duros controlados por un flujo elongacional

Tesis

B. Y. Pérez Cacho

Dr. R. Ramírez Sánchez

Título: Transición de fase Isótropo-Nemática de rodillos duros controlados por un flujo elongacional.

Estudiante: Berenice Yólotl Pérez Cacho

COMITÉ

Dra. Honorina Ruiz Estrada
Presidente

Dr. César Márquez Beltrán
Secretario

Dr. Juan Nieto Frausto
Vocal

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Asesor

Índice general

Resumen	III
Introducción	IV
1. Conceptos fundamentales	1
1.1. Coloides	1
1.1.1. Sistemas coloidales	1
1.1.2. Partículas coloidales en forma de rodillos	2
1.2. Principios de la dinámica de coloides	3
1.2.1. Funciones de densidad de probabilidad	3
1.2.2. Movimiento browniano	5
1.2.3. Ecuación de continuidad	6
1.2.4. Escala de tiempo browniana	6
1.3. Cristales líquidos	7
1.3.1. Orden orientacional	8
1.4. Interacciones intermoleculares	9
1.5. Potenciales de interacción	9
1.5.1. Potencial Maier-Saupe	11
1.6. Diagramas de bifurcación	11
1.7. Flujo de un líquido	11
1.7.1. Tensor de gradiente de velocidad	12
1.7.2. Viscosidad y número de Peclet	14
1.8. Hidrodinámica	15
1.8.1. Ecuación de continuidad para un fluido	15
1.8.2. Ecuación de Navier-Stokes	16
1.8.3. Fricción hidrodinámica de un rodillo	18
1.9. Ecuación de movimiento para la <i>pdf</i>	19
1.9.1. Modificación de la ecuación de continuidad	19
1.9.2. Equilibrio de fuerzas y torcas	23
1.9.3. Ecuación de Smoluchowski	25
2. Ecuación de Doi-Edwards	27
2.1. Contribución de la concentración de rodillos a \mathbb{S}	28



2.2. Contribución del flujo del solvente a \mathbb{S}	29
2.3. Tensor de parámetro de orden nemático	30
3. Resultados	32
Conclusiones	35
Apéndice A	36
3.1. Producto diádico	36
3.2. Teoremas integrales de Gauss y Stokes	36
3.3. Relación de cerradura orientacional	37
Apéndice B	38
3.4. Demostración de propiedades	38
3.5. Dobles productos diádicos	40
Apéndice C	42
3.6. Resolución de los coeficientes de \mathbb{S}	42

Resumen

En el presente trabajo de tesis, se estudia un sistema coloidal formado por rodillos duros y delgados, en presencia de un flujo elongacional del solvente. Se realizan los cálculos correspondientes, para determinar la transición de fase isotropo-nemática de esta suspensión coloidal al cambiar la concentración de rodillos y el número de Peclet. Este estudio se basa en el cálculo del parámetro de orden orientacional, utilizando el formalismo de Smoluchowski. Obtenemos el diagrama de bifurcación para determinar dónde ocurre la transición de fase.

Introducción

Las diversas propiedades de los sistemas coloidales han hecho que se tengan múltiples aplicaciones en la industria, la medicina, etc [1]. Debido a las aplicaciones que se le puede dar a un sistema coloidal es de gran interés estudiarlos desde un punto de vista teórico, experimental y de simulación [2–5]. Estos sistemas no sólo existen en la naturaleza, también se pueden fabricar artificialmente [4].

El soluto de un sistema coloidal puede tener forma de rodillo. Esta geometría permite que se le pueda asociar una orientación, y por lo tanto se puedan estudiar las propiedades orientacionales de estos sistemas. Una de las maneras con la cual podemos modificar la orientación de las partículas es haciendo que el solvente fluya [2, 5]. Y de esta manera poder estudiar las transiciones de fase isotropo-nemáticas [5]. Utilizando la mecánica estadística tratamos estos sistemas formados por muchas partículas, y al enfocarnos en las propiedades orientacionales, utilizamos el formalismo de Smoluchowski [5]. Aunque para utilizar este formalismo es necesario entender las interacciones que existen entre las partículas soluto-soluto, soluto-solvente y solvente-solvente [6–9]. De esta manera estudiamos estos sistemas formados por rodillos delgados, neutros y duros. Recientemente, se ha trabajado con estos sistemas bajo la acción de un flujo de corte laminar y se han obtenido algunos diagramas de bifurcación [5], que permiten observar una transición de fase isotropa-nemática. Sin embargo, esto no se ha trabajado para otros flujos. Nosotros decidimos estudiar este sistema de rodillos coloidales pero bajo la acción de un flujo elongacional, que se caracteriza por un movimiento de compresión y uno de extensión en una condición estacionaria. Consideramos que el estudio de estos sistemas en un flujo elongacional es de gran utilidad ya que en la naturaleza existen diversos procesos en los cuales podemos aplicar estos sistemas [10–12].

Para el estudio de nuestro sistema coloidal de rodillos en un flujo, primero es necesario revisar algunos conceptos básicos, así como los fundamentos de algunas expresiones, que nos serán útiles para la comprensión del problema, estas se describen en el Capítulo 1. En el Capítulo 2, se deduce la ecuación de Doi-Edwards, que corresponde a la ecuación de movimiento del tensor del parámetro de orden. Al resolver esta ecuación obtenemos los resultados mostrados en el Capítulo 3, que son discutidos y comparados con la referencia [5]. Y finalmente mostramos las conclusiones.

Capítulo 1

Conceptos fundamentales

1.1. Coloides

En general, los coloides están definidos por las diferencias de tamaños entre sus componentes, como veremos más adelante, y todos están formados por dos fases: una fase dispersada distribuida en un medio continuo de dispersión [1].

Existen diversos tipos de coloides, según el estado de cada fase (Tabla 1.1). En este

Fase dispersada	Medio de dispersión	Nombre	Ejemplos
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Niebla, Sprays líquidos
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo
Gas	Líquido	Espuma	Espumas
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, Mayonesa
Sólido	Líquido	Sol, Dispersión coloidal o suspensión	Pintura, Pasta para dientes
Gas	Sólido	Espuma sólida	Espuma de poliuretano, Poliestireno extendido
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Tarmac, Helado
Sólido	Sólido	Suspensión sólida	Ópalo, Perlas, Plásticos pigmentados

Cuadro 1.1: Tomado de [1]

trabajo nos interesan las partículas correspondientes a una fase sólida dispersas en una fase líquida, así que a partir de ahora, sólo consideraremos estos sistemas.

1.1.1. Sistemas coloidales

Un sistema coloidal está formado por un *soluto* y un *solvente*, aunque en general, el sistema puede estar formado por varios solutos y/o varios solventes. El solvente

está formado por moléculas sencillas, que tienen un tamaño de aproximadamente un Angstrom [2]. El soluto debe tener componentes más grandes que las partículas del solvente; se considera que el tamaño mínimo de estas partículas debe ser de $\sim 1nm$ [2] y máximo de $\sim 10\mu m$ [3]. Las partículas del soluto también son conocidas como *partículas coloidales*.

El tamaño de las partículas coloidales es muy importante, debido a que le dan al sistema ciertas propiedades. Las partículas coloidales deben ser por lo menos 10 veces más grandes que las partículas del solvente, para que las interacciones entre ellas resulten de un promedio [3], es decir, cada partícula coloidal interactúa con muchas partículas de soluto a la vez. Así que, las propiedades que nos interesan del soluto, son las que resultan de promediar todas las contribuciones. Por otra parte, las partículas coloidales realizan un movimiento browniano (debido a esto también se les puede llamar *partículas brownianas*), por lo que el tamaño máximo de las partículas está limitado de tal manera que su movimiento azaroso sea notable [3].

Algunos ejemplos de estos sistemas coloidales son la leche (en la que las partículas coloidales corresponden a la proteínas), la sangre (donde las partículas coloidales pueden ser desde las proteínas disueltas hasta algunas células como los eritrocitos), productos alimenticios, entre otros. Las partículas coloidales pueden tener distintas formas, como esferas, rodillos, discos, placas delgadas, esféricilindros, paralelepípedos, etc. (Figura 1.1). En este trabajo nos interesa estudiar a las partículas con forma de rodillo.

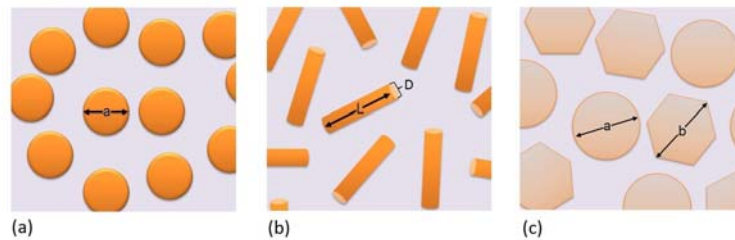


Figura 1.1: Algunas geometrías de partículas coloidales. Se muestran algunos ejemplos de las formas que pueden tener las partículas coloidales: (a)esferas, (b)rodillos y (c)discos.

1.1.2. Partículas coloidales en forma de rodillos

Los rodillos que vamos a considerar son partículas largas, delgadas y rígidas. Cada partícula tiene una longitud L , un diámetro D y un longitud de persistencia l_p (Figura 1.1(b)); por lo tanto, cuando decimos largas y delgadas esto significa que deben cumplir con $L/D \gg 1$, y rígidas quiere decir que $l_p/L \gg 1$ [4]. Existen diversos rodillos que son utilizados para la realización de experimentos, algunos son fabricados y otros existen en la naturaleza, podemos ver algunos ejemplos en la tabla 1.2.



Tipo	$L(nm)$	$D(nm)$	$l_p (\times 10^3 nm)$
F-actina	>1000	7	10-20
microtubulo	>1000	24	1000-6000
fragmentos de ADN	>50	3	0.053
PBLG/DMF	16-390	1.6	0.08
TMV	300	13	~ 1000
fd	880	6.6	2.2
Boehmita	≈ 300	≈ 45	$\gg L$
PMMA extendido	≈ 4000	≈ 50	$\gg L$

Cuadro 1.2: Ejemplos de partículas coloidales con forma de rodillo. Tomado de [4]

1.2. Principios de la dinámica de coloides

Un sistema de muchas partículas, debido a la gran cantidad de variables que tiene, debe ser tratado utilizando la mecánica estadística. Por lo que, ahora describiremos algunas herramientas que nos serán útiles en nuestro estudio, ya que, deseamos hallar la ecuación de evolución de la función de densidad de probabilidad de las posiciones y las orientaciones. Para ello se empleará el formalismo de Smoluchowski

1.2.1. Funciones de densidad de probabilidad

Si queremos utilizar las ecuaciones de Newton para describir un sistema de muchas partículas, se tienen que resolver para las variables de posición y velocidad de cada una de ellas, siendo imposible obtener una solución del problema de manera analítica. Por esto, la estadística se convierte en la herramienta más adecuada para estudiar estos sistemas, así que, nuestra teoría se va a basar en las probabilidades de eventos y sus promedios. El estudio de fenómenos físicos utilizando estas herramientas, es la *mecánica estadística*.

En un sistema de muchas partículas, cada una tiene determinados momentos y posiciones en cierto tiempo. Estas configuraciones son parte de un conjunto llamado *ensemble*. En una sistema de N partículas, hay r_i posiciones y p_i momentos, con $i = 1, \dots, N$, las posiciones y momentos de las partículas representan un punto en el espacio fase $6N$ dimensional, el cual representa uno de los sistemas del ensemble. Entonces, podemos definir la siguiente variable: $\vec{X} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$. La densidad de puntos en el espacio fase es proporcional a la probabilidad de encontrar un sistema en cierto estado en un tiempo en particular [4]. Ahora revisemos algunos conceptos, que nos serán útiles.

Para una variable aleatoria continua, \vec{X} , la probabilidad de hallar un valor de la variable entre \vec{X} y $\vec{X} + d\vec{X}$ en un tiempo t , es $dP(\vec{X}, t)d\vec{X}$ donde $P(\vec{X}, t)$, es la función de densidad de probabilidad (pdf).

Las pdf's deben estar normalizadas es decir

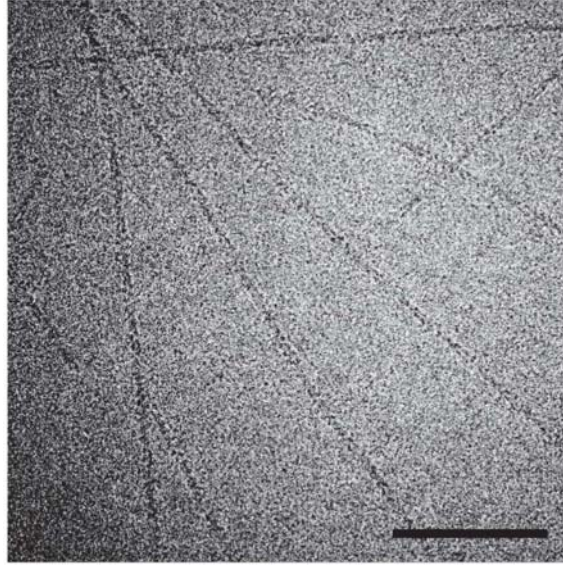


Figura 1.2: Barras de F actina. Imagen de filamentos de F actina hidratada congelada. Fotografía de Nature, Vol. 467(7316), p.724-8

$$\int d\vec{X} P(\vec{X}, t) = 1$$

donde la integral va sobre todo el dominio. El valor promedio de una variable $X(t)$ es

$$\langle \vec{X} \rangle (t) = \int d\vec{X} P(\vec{X}, t)$$

y el valor promedio de una función f de esta variable es

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

En un sistema físico \vec{X} puede ser la posición o velocidad de las partículas, y $f(t)$ puede ser la presión microscópica. Entonces, para determinar el comportamiento de un sistema, es necesario determinar la función de densidad de probabilidad (*pdf*), $P(\vec{r}, t)$, de la posición del centro de masa, $\vec{r} = (x, y, z)$.

En un promedio de ensamble podemos obtener la pdf de una sola partícula con

$$P_1(\vec{r}_1, t) = \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (1.1)$$

Funciones de densidad de probabilidad condicional

En un ensamble, consideremos que uno de los sistemas está en el estado \vec{X} en un tiempo t , pero con la restricción de que en un tiempo $t_0 < t$ el sistema estaba en el estado \vec{X}_0 . A la pdf de este sistema restringido se le llama *función de densidad de*



probabilidad condicional o pdf condicional y es denotada por $P_c(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)$. Entonces, P_c es la probabilidad de que el sistema esté entre \vec{X} y $\vec{X} + d\vec{X}$ en un tiempo t , dado que en un tiempo t_0 estaba en \vec{X}_0 [4]. Por definición la pdf y la pdf condicional están relacionadas de la siguiente manera

$$P_c(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0) = \frac{P(\vec{X}, t, \vec{X}_0, t_0)}{P(\vec{X}_0, t_0)} \quad (1.2)$$

donde $P(\vec{X}, t, \vec{X}_0, t_0)$ es la probabilidad de que el sistema esté en \vec{X} en un tiempo t y en \vec{X}_0 en un tiempo t_0 .

1.2.2. Movimiento browniano

Las moléculas de un sistema están en constante agitación térmica; si la temperatura aumenta, el movimiento también se incrementa, y si las partículas son más grandes, el movimiento disminuye. En un sistema coloidal las moléculas de solvente, al ser pequeñas, están en una constante agitación, moviéndose aleatoriamente. Consideremos que tenemos una partícula coloidal inmersa en el solvente, muchas partículas del solvente golpearán al mismo tiempo su superficie. En promedio, debido al movimiento caótico, la fuerza que recibe la partícula coloidal es igual a cero, pero debido a las fluctuaciones, este valor varía en el tiempo; entonces, en un instante de tiempo la resultante de las fuerzas puede ser distinta de cero, produciendo un movimiento aleatorio de la partícula coloidal (Figura 1.3). El estudio estadístico de los sistemas coloidales puede realizarse utilizando al movimiento browniano.

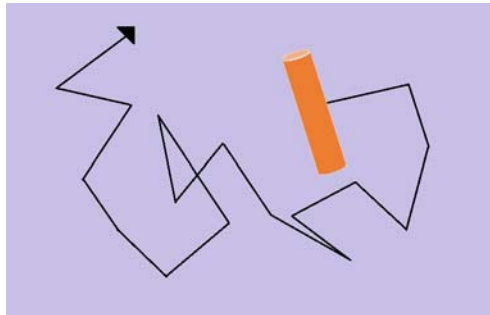


Figura 1.3: Ejemplo de una trayectoria trazada en el tiempo del centro de masa de una partícula coloidal siguiendo un movimiento browniano.

Una de las principales ventajas de utilizar esta aproximación, es que la coordenada del momento angular de la partícula se relaja en el equilibrio térmico (del baño térmico formado por las partículas del solvente) dentro de un intervalo de tiempo en el cual la posición y la orientación difícilmente cambian [3], por lo que, no es necesario considerar esta coordenada en el estudio.



1.2.3. Ecuación de continuidad

Consideremos el número de puntos $N(t) = \int_V d\vec{r} P(\vec{r}, t)$ atravesando un volumen arbitrario V (Figura 1.11). La razón de cambio $dN(t)/dt$ es igual a

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_V d\vec{r} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) \quad (1.3)$$

Y por otra parte, esta razón de cambio está determinada por la entrada y salida del flujo de partículas a través de la frontera ∂V del volumen V , este flujo puede ser cuantificado. El flujo $\vec{J}(\vec{r}, t)$ está definido como el vector cuya magnitud es igual al número de puntos que atraviesan una unidad de área por unidad de tiempo, con dirección de la velocidad promedio de las partículas \vec{v} . Por definición tenemos

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \vec{v}(\vec{r}, t) P(\vec{r}, t) \quad (1.4)$$

El componente del flujo paralelo a un elemento de superficie local (dS) de ∂V no contribuye al cambio de número de puntos en V , sólo el componente perpendicular da una variación al flujo que entra o sale. Sea \hat{n} el vector unitario localmente perpendicular a la superficie, notemos que depende de la posición. Así que el componente perpendicular a ∂V es $\vec{J} \cdot \hat{n}$, este es el número de puntos que entran o salen de V por unidad de tiempo por unidad de área. Sumando todas las contribuciones de los elementos de superficie se tiene

$$\frac{dN(t)}{dt} = \oint_{\partial V} dS \hat{n}(\vec{r}) \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (1.5)$$

Esta integral de superficie puede pasarse a una integral de volumen por medio del *Teorema integral de Gauss* (Apéndice A). Igualando la ecuación (1.3) con este resultado

$$\int_V d\vec{r} \left[\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) \right] = 0 \quad (1.6)$$

Ya que esto debe cumplirse para cualquier V , el integrando debe ser cero, y usando la definición dada en la ecuación (1.4) se tiene

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) = -\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = -\nabla \cdot [\vec{v}(\vec{r}, t) P(\vec{r}, t)] \quad (1.7)$$

Esta es la *ecuación de continuidad*, y es una ecuación exacta. Entonces, las aproximaciones que usaremos buscan expresar la velocidad promedio en términos de la pdf, para obtener una ecuación cerrada de movimiento.

1.2.4. Escala de tiempo browniana

Consideremos una partícula coloidal esférica de masa M inmersa en un solvente. La ecuación de movimiento de Newton para esta partícula es

$$M \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -\zeta \vec{v} + \vec{f}(t) \quad (1.8)$$



donde \vec{v} es la velocidad de la partícula, $-\zeta\vec{v}$ es la fuerza de fricción del fluido, $\zeta > 0$ es el coeficiente de fricción, y $\vec{f}(t)$ es la fuerza fluctuante debido al golpeteo aleatorio de las moléculas del solvente [2], la cual al promediar es 0, por lo que, se tiene

$$M \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -\zeta\vec{v} \quad (1.9)$$

Al resolver esta ecuación, considerando como \vec{v}_0 la velocidad inicial de la partícula se tiene

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 \exp\left[\frac{-t}{\tau}\right] \quad (1.10)$$

con $\tau = M/\zeta$. El coeficiente de fricción para la esfera es $\zeta = 6\pi\eta_0 R$, con η_0 la viscosidad del fluido y R el radio de la partícula [2]. Y para el caso de rodillos se tiene que

$$\tau_{tras} = \frac{M \ln(L/D)}{2\pi\eta_0 L} \quad (1.11)$$

donde el subíndice τ_{tras} se refiere aun movimiento traslacional, y tiene un valor aproximado de $1ns$. Para velocidades rotacionales, es decir, considerando las velocidades angulares se tiene que

$$\tau_{rot} = \frac{M \ln(L/D)}{4\pi\eta_0 L} \approx 1ns \quad (1.12)$$

Los valores de τ para una partícula coloidal son del orden de un nanosegundo, esto nos indica que una partícula coloidal disminuye su velocidad debido a la fricción con el solvente en un nanosegundo. La dinámica de coloides en escalas de tiempo mayores a τ es llamada *dinámica difusiva* [2], sólo nos interesan los procesos con esta dinámica, y una escala de tiempo $\tau_D \gg M/\zeta$, en la cual las fuerzas inerciales son despreciadas, es la *escala de tiempo difusiva* o la *escala de tiempo de Smoluchowski*.

1.3. Cristales líquidos

Los cristales líquidos son sustancias que tienen la estructura molecular de un líquido pero con cierto grado de ordenamiento ya sea en la posición o en la orientación de sus partículas. Según el ordenamiento de las partículas se tienen diferentes *fases* (Figura 1.4).

En la fase isotrópica las partículas están orientadas al azar, así que en promedio no hay una dirección preferencial. La fase nemática se caracteriza porque las partículas se orientan con una dirección preferencial, la cual es indicada por el *vector director* \hat{n} . Otra fase es la fase esméctica, hay varios tipos de esta fase, una de estas, consiste en que las partículas están organizadas en capas, por esto se dice que tienen un ordenamiento en una dimensión, ya que las partículas están limitadas a permanecer en una capa, aunque en la capa pueden desplazarse libremente.

Las partículas en forma de rodillos y de discos pueden formar la fase nemática. Un sistema puede llegar a esta fase por diferentes medios, utilizando campos eléctricos y magnéticos, campos mecánicos, alterando la concentración de partículas o por medio de un flujo de líquido.

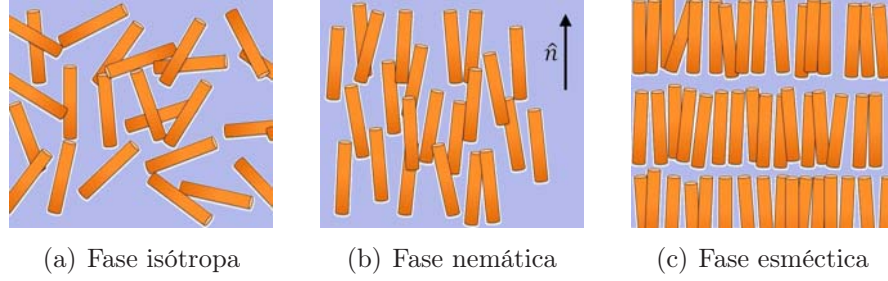


Figura 1.4: Algunas fases de cristales líquidos. En la fase nemática, las partículas en promedio tienen una dirección preferencial indicada por el vector director \hat{n} .

1.3.1. Orden orientacional

Cuando la concentración de partículas aumenta, la energía potencial también aumenta, por lo que la distribución de las orientaciones puede cambiar de una fase isotrópica a una nemática [5]. También la fase nemática puede ser inducida por un flujo de corte. En este caso el grado de orientación varía según la concentración y la velocidad del flujo, y puede ser medido del *parámetro de orden orientacional* [5]. La dirección preferencial de las partículas es indicada por el vector director \hat{n} . La medida más simple para el grado de orientación consiste en promediar $\cos \theta$ y se tiene

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle \hat{u} \rangle \cdot \hat{n} = 0 \quad (1.13)$$

donde θ es el ángulo formado entre \hat{n} y el vector de orientación de una partícula, \hat{u} . Este promedio evidentemente nos da cero, ya que la orientación de \hat{u} puede ser tanto en la dirección positiva como en la negativa. Por este motivo se considera el siguiente promedio

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \langle \hat{u} \hat{u} \rangle : \hat{n} \hat{n} \quad (1.14)$$

Esta cantidad sí puede describir el grado de orientación de las partículas. Por lo tanto, la cantidad más simple que describe el estado de orientación del sistema es el *tensor de parámetro de orden orientacional* [5] dado por

$$\mathbb{S} \equiv \langle \hat{u} \hat{u} \rangle \equiv \int d\hat{u} \hat{u} \hat{u} P(\hat{u}) \quad (1.15)$$

donde $P(\hat{u})$ es la función de densidad de probabilidad (pdf) para la orientación de un cuerpo, que se obtiene de resolver la ecuación de Smoluchowski para N-partículas. Ahora notemos lo siguiente. Sea \hat{e} un vector unitario y ϕ el ángulo formado entre \hat{e} y el vector de orientación de la partícula, \hat{u} . Consideremos la siguiente función

$$f = \langle \cos^2 \phi \rangle = \mathbb{S} : \hat{e} \hat{e} = \sum_{m,n} S_{mn} \hat{e}_m \hat{e}_n \quad (1.16)$$

donde S_{mn} es el componente mn-ésimo de \mathbb{S} y \hat{e}_m, \hat{e}_n son los componentes mn-ésimos de \hat{e} . Podemos maximizar la función con la siguiente restricción: $\hat{e} \cdot \hat{e} = 1$, con estas



consideraciones podemos utilizar el principio de los multiplicadores de Lagrange. Maximizando la función

$$f^* = f - \lambda \hat{e} \cdot \hat{e} = \sum_{m,n} (S_{m,n} - \lambda \delta_{mn}) \hat{e}_m \hat{e}_n \quad (1.17)$$

donde λ es el multiplicador de Lagrange y δ_{mn} es la delta de Kronecker. Realizamos la siguiente derivada

$$\frac{\partial f^*}{\partial \hat{e}_m} = 0 \quad (1.18)$$

y se obtiene que $\mathbb{S} \cdot \hat{e} = \lambda \hat{e}$ maximiza o minimiza a f^* . Tomando el producto interno en ambos lados se obtiene

$$\lambda = \mathbb{S} : \hat{e}\hat{e} \quad (1.19)$$

De (1.14) vemos que el eigenvector con el eigenvalor más grande es el vector director \hat{n} , cuyo eigenvalor es $\langle \cos^2 \theta \rangle = \mathbb{S} : \hat{n}\hat{n}$.

1.4. Interacciones intermoleculares

Los átomos comúnmente se unen para formar moléculas. En su mayoría los átomos tienen capas de valencia incompletas (a excepción de los gases nobles), estos comparten sus electrones con otros átomos, es decir, modifican la distribución de sus electrones. Para el estudio de los orbitales atómicos y la formación de enlaces es necesario utilizar la mecánica cuántica. Las fuerzas que mantienen unidos a los átomos enlazados se conocen como *fuerzas covalentes* y a estos enlaces se les conoce como *enlaces covalentes* o *enlaces químicos* [6].

Dependiendo del elemento al que pertenezca (es decir, de su número atómico), el átomo puede tener cierto número de enlaces covalentes, este número es su *valencia atómica* [6]. Algunas características de este tipo de enlaces es su *direccionalidad* y *libertad de rotación*, ya que cada enlace tiene orientaciones bien determinadas, y la rotación tiene consecuencias importantes en la flexibilidad y estabilidad moleculares [6]. Las fuerzas covalentes tienen un corto alcance, alrededor de $0,1nm - 0,2nm$ [6]. Existen otro tipo de enlaces, los cuales no son tan específicos como los enlaces covalentes, son los que se forman por *fuerzas físicas*, formando *enlaces físicos* [6]. Este tipo de enlaces les proporcionan a las moléculas cierta libertad ya que carecen de características como la direccionalidad [6]. Este tipo de enlaces se da, por ejemplo, en la unión de iones donde la fuerza de Coulomb es la que actúa. Estos enlaces tienen un mayor alcance que los enlaces covalentes, debido al largo alcance de las fuerzas físicas.

1.5. Potenciales de interacción

A nivel molecular el potencial básico es el que hay entre dos partículas, conocido como *potencial a pares*, pero cuando ellas están inmersas en un solvente, se les llama



potencial de fuerza media [6]. La interacción entre dos partículas en un líquido es diferente de la interacción que tienen cuando están en el espacio libre. Por lo tanto, al realizarse el estudio de estos sistemas coloidales se deben tomar las siguientes consideraciones

- Cuando una partícula coloidal se acerca a otra, debe desplazar a muchas moléculas del solvente; entonces, la fuerza total depende de las interacciones que hay entre las partículas coloidales y las del solvente [6].
- Los líquidos se caracterizan por tener ordenamientos de corto alcance de sus moléculas, pero, las partículas coloidales disueltas pueden alterar la estructura local que tienen las moléculas de solvente [6]; por ejemplo, haciendo que las moléculas del solvente se agrupen rodeando a la partícula coloidal.
- Las interacciones entre las partículas del soluto y el solvente, pueden cambiar las propiedades de las partículas disueltas, como el momento dipolar o el grado de ionización [6].

El comportamiento de un sistema puede ser descrito utilizando las fuerzas o energías con las cuales interactúan. Por esto, se utilizan diversos principios físicos y herramientas matemáticas para obtener las mejores aproximaciones para las energías potenciales de interacción, y de esta manera nos proporcionen resultados semejantes a los obtenidos por experimentación. Entonces, los potenciales que se utilizan para describir, por ejemplo, un gas, un sistema de partículas cargadas o un polímero flexible, son diferentes [2].

Consideremos un sistema formado por N partículas, donde la posición de la i -ésima partícula está dada por \vec{r}_i . La energía potencial de las N partículas es

$$U(\vec{r}^N) = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \frac{1}{4} \sum_i \sum_j \sum_k u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (1.20)$$

El primer término corresponde al efecto de campos externos aplicados al sistema, por ejemplo, el campo gravitacional o uno eléctrico. El segundo término es el potencial a pares, esto incluye la fuerza que la presencia de una partícula ejerce sobre otra. El tercer término, incluye fuerzas que resultan de la presencia de tres partículas, similarmente, los términos siguientes corresponden a las interacciones con un mayor número de partículas. Comúnmente las interacciones de orden superior son pequeñas, además el potencial a pares se obtiene de tal manera que, también, nos proporcione el potencial efectivo resultante de los términos de mayor orden [2]. En nuestro caso de estudio, para realizar una aproximación más realista de nuestro sistema, debemos utilizar otro tipo de potencial más especializado, el potencial de Maier-Saupe.



1.5.1. Potencial Maier-Saupe

La teoría de Maier-Saupe de cristales líquidos nemáticos está basada en el estudio de las interacciones atractivas de largo alcance del potencial intermolecular [1]. Esta teoría utiliza la aproximación de campo molecular aplicada a un potencial a pares anisótropo, proporcionándonos un potencial efectivo orientacional, para una partícula [7], de la forma

$$U(\cos \theta) = \bar{u}_2 \bar{p}_2 p_2(\cos \theta) \quad (1.21)$$

donde θ es el ángulo del eje de simetría molecular y el vector de orientación, \bar{p}_2 es el promedio de ensamble del polinomio de segundo orden de Legendre p_2 , y \bar{u}_2 se obtiene de la variación de la fuerza de interacción. A este potencial se le pueden hacer algunas modificaciones para que se ajuste a los resultados experimentales, como agregar algunos términos al potencial intermolecular para el caso de una simetría molecular cilíndrica [7]. Este potencial es de gran utilidad porque nos proporciona buenos resultados para la transición de fase isotropo-nemática. Para el caso de partículas coloidales con forma de rodillo, largos y duros, el potencial efectivo de Maier-Saupe es

$$V^{eff}(\hat{u}) = \frac{21}{8} \beta^{-1} \frac{L}{D} \phi \left[\mathbb{I} - \frac{5}{7} \mathbb{S} : \hat{u} \hat{u} \right] \quad (1.22)$$

donde $\phi = \frac{\Pi}{4} D^2 L \rho$ es la fracción de volumen reducida, \hat{u} es el vector de orientación de una partícula y \mathbb{S} es la matriz del tensor nemático.

1.6. Diagramas de bifurcación

Un punto espinodal, en un sistema de rodillos en un flujo, es un punto en el diagrama de velocidad de corte contra la concentración, donde una solución estable estacionaria para la ecuación de movimiento del parámetro de orden orientacional, pasa a ser una solución inestable [5]; estos diagramas también son conocidos como diagramas de fase de no equilibrio. Los diagrama de fase de no equilibrio pueden ser comprendidos por medio de los diagramas de bifurcación. Los diagramas de bifurcación, muestran al parámetro de orden (λ) contra la concentración $(L/D)\phi$, para una velocidad de corte dada [5].

1.7. Flujo de un líquido

La capacidad para fluir, le proporciona a los líquidos muchas de sus propiedades, es por esto que el estudio del flujo de un líquido es de gran importancia para caracterizarlo. A un líquido le podemos asociar ciertas propiedades como temperatura, tensión superficial y densidad, pero cuando fluye, también podemos determinar una presión y una viscosidad, esta última representada por η_0 . Según las fuerzas que están actuando sobre el líquido, y las características de éste, el flujo tendrá determinadas geometrías y velocidades. La geometría de un flujo puede ser descrita por la líneas

de flujo, las cuales representan la trayectoria que sigue el líquido en el espacio. En general, un flujo puede ser caracterizado por un tensor de gradiente de velocidad [5].

1.7.1. Tensor de gradiente de velocidad

Se tiene que en el espacio, la posición está dada por el vector $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3)$ y la velocidad en la posición \vec{x} por $\vec{v}(\vec{x}) = (v_1(\vec{x}), v_2(\vec{x}), v_3(\vec{x}))$. El tensor de gradiente de velocidad está dado por [8]:

$$\nabla \vec{v} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_1}{\partial x_1} & \frac{\partial v_2}{\partial x_1} & \frac{\partial v_3}{\partial x_1} \\ \frac{\partial v_1}{\partial x_2} & \frac{\partial v_2}{\partial x_2} & \frac{\partial v_3}{\partial x_2} \\ \frac{\partial v_1}{\partial x_3} & \frac{\partial v_2}{\partial x_3} & \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

Denotaremos al tensor de gradiente de velocidad con \mathbb{E} . Ahora, mencionaremos dos tipos de flujos: el de corte laminar y el elongacional.

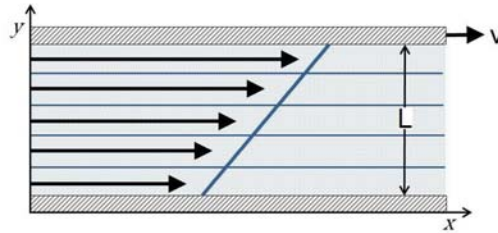


Figura 1.5: Flujo de corte laminar.

El flujo de corte laminar, se obtiene al tener al líquido entre dos placas paralelas, donde la placa superior se mueve a una velocidad constante \vec{v} ; la geometría de este flujo también se conoce como geometría de plano de Couette [8] (Figura 1.5). En este caso, el líquido fluye por capas, cada una de las cuales tiene determinada velocidad entre 0 y \vec{v} . La capa del líquido adyacente a la placa en movimiento tiene velocidad \vec{v} , conforme avanzamos hacia la otra placa las velocidades disminuyen hasta que la velocidad es 0 para la capa adyacente a la segunda placa [9]. Para este tipo de flujo se tiene que [5]:

$$\mathbb{E} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad del flujo de corte.

Un flujo elongacional, también conocido como extensional tiene dos ejes: uno de extensión y otro de compresión (Figura 1.6); en el centro podemos hallar un punto



estable, es decir, que en ese punto no hay un movimiento de las partículas debido al flujo. El tensor de gradiente de velocidad de este flujo es:

$$\mathbb{E} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

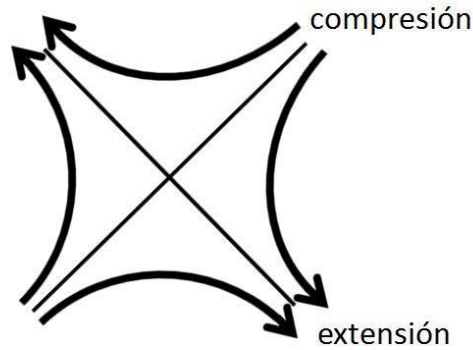
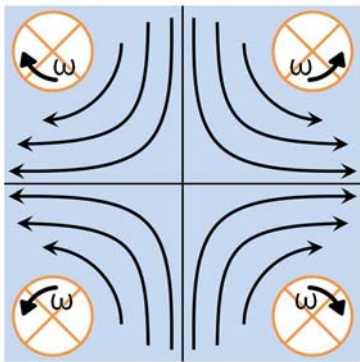
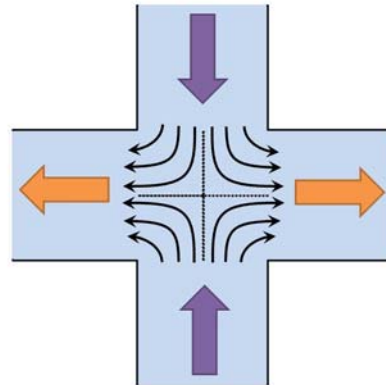


Figura 1.6: Flujo elongacional.



(a) Flujo elongacional obtenido con cilindros rotatorios. Todos los cilindros tienen la misma velocidad angular ω



(b) Flujo obtenido por la intersección de dos flujos en un canal con forma de cruz.

Figura 1.7: Métodos para la obtención de un flujo elongacional.

Experimentalmente, podemos obtener un flujo elongacional de dos maneras: utilizando 4 cilindros girando en el líquido (Figura 1.7 (a)) o al hacer que dos flujos iguales choquen (Figura 1.7(b)). Si bien es cierto que no es un flujo que comúnmente se



mencione, en la naturaleza los flujos resultantes de extensiones y compresiones son comunes, para mostrar esto mencionaremos algunos ejemplos:

- Los flujos elongacionales pueden aparecer entre las superficies del cartílago de una articulación al aproximarse entre ellas durante una compresión, por ejemplo entre la tibia y el fémur [10].
- La sangre se estudia comúnmente como un flujo laminar, pero este flujo puede tener puntos inestables, en especial cuando se tienen ciertas condiciones patológicas, como aneurismas o bloqueos, así que, para su estudio, se utilizan dispositivos que produzcan flujos de compresión-extensión [11]. Por lo tanto, es de interés estudiar el comportamiento de la sangre en flujos elongacionales.
- Para el trabajo experimental en problemas de biología, es de gran interés la manipulación de nano y micropartículas, como biomoléculas, virus, células, etc. Existen diversos métodos de confinamiento utilizando técnicas ópticas, magnéticas, eléctricas y acústicas [12]. Cada técnica tiene ventajas y desventajas. Existe un nuevo método para atrapar y manipular pequeñas partículas en una solución. Consiste en colocar a la partícula de interés en una solución y enviarla en un flujo a un canal como el de la (Figura 1.7(b)), luego, controlando el flujo, se puede colocar a la partícula en el punto estable del flujo elongacional, atrapándola [12].

1.7.2. Viscosidad y número de Peclet

Debido a que nuestro solvente está fluyendo, mencionaremos brevemente estos dos conceptos que vamos a utilizar. En cualquier flujo las velocidades que hay entre las diferentes "capas" se debe al rozamiento interno de las moléculas del líquido, el cual se llama *viscosidad*, y sólo surge cuando el líquido está en movimiento [9], por lo tanto, la viscosidad, representada por η , depende de la naturaleza de las moléculas que componen el líquido. Se dice que mientras más viscoso es un líquido, se requiere un mayor esfuerzo para moverlo, como, por ejemplo, la miel y el agua, si queremos pasar uno de estos líquidos de un recipiente a otro, sabemos que será mucho más fácil el caso del agua, la cual es menos viscosa. Ahora también definiremos un concepto que utilizaremos más adelante. La velocidad de flujo $\dot{\gamma}$ depende de la velocidad que conduce al flujo y la geometría de éste [8]. Por ejemplo, la velocidad de flujo de corte laminar es $\dot{\gamma} = v/L$, donde v es la velocidad de la placa en movimiento y L es la abertura entre las placas. Experimentalmente, en suspensiones, se ha visto que la viscosidad es sensible a la velocidad de flujo. Esta dependencia de la viscosidad ocurre cuando la velocidad de corte es lo suficientemente grande como para modificar la distribución de los espacios intermoleculares [8]. Esta nueva disposición de las partículas está controlada por su capacidad para difundirse. Para un sistema diluido de rodillos, y sólo considerando un movimiento orientacional, esta difusión es,

$$D_r = \frac{3k_B T \ln(L/D)}{\pi \eta_0 L^3} \quad (1.26)$$



donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura y η_0 la viscosidad del fluido.

Podemos definir un número adimensional de la velocidad de corte, de la siguiente manera

$$P_{er} \equiv \frac{\dot{\gamma}}{D_r} \quad (1.27)$$

conocido comúnmente como el *número de Peclet*.

1.8. Hidrodinámica

Si tenemos un sistema de partículas coloidales en forma de rodillos inmersas en un fluido, podemos considerar tres tipos de interacciones: rodillo con rodillo, molécula de solvente con molécula de solvente y rodillo con molécula de solvente [5]. Estas dos últimas interacciones deben ser tratadas utilizando la teoría de fluidos. El fluido está caracterizado localmente, es decir en una posición \vec{r} de un elemento de volumen dentro del fluido, en un tiempo t por una velocidad local $\vec{u}(\vec{r}, t)$, una presión $p(\vec{r}, t)$, una densidad de masa $\rho(\vec{r}, t)$, y una temperatura $T(\vec{r}, t)$. Cada elemento de volumen debe ser pequeño, para que exista un equilibrio interno o *equilibrio local* [5], pero debe contener una gran cantidad de moléculas que nos permita hablar de propiedades promedio, es decir, de propiedades termodinámicas. En el caso de un líquido las variaciones de presión no alteran la densidad, por lo menos no significativamente. En el caso de la temperatura, se desprecia la variación de la temperatura por la viscosidad del fluido.

1.8.1. Ecuación de continuidad para un fluido

Anteriormente obtuvimos una ecuación de continuidad para el flujo de número de partículas, ahora obtendremos una ecuación de continuidad para el flujo de masa (o densidad) de un fluido. La velocidad de un elemento de masa del fluido en un volumen W es igual a la cantidad de masa que fluye a través de la superficie de este volumen, ∂W . De forma similar al caso anterior (Figura 1.11), los componentes paralelos a un elemento de superficie de ∂W no contribuyen a las variaciones del flujo de masa, por lo que los componentes perpendiculares, $\vec{u} \cdot \hat{n}$ (\hat{n} es el vector unitario normal a la superficie ∂W), son los que producen el al aumento o disminución del flujo, entonces

$$\frac{d}{dt} \int_W d\vec{r} \rho(\vec{r}, t) = - \oint_{\partial W} d\vec{S} \cdot [\rho(\vec{r}, t) \vec{u}(\vec{r}, t)] \quad \text{donde} \quad d\vec{S} = \hat{n} dS \quad (1.28)$$

con dS un elemento infinitesimal de área. En la segunda parte de la ecuación, el signo menos nos indica que la masa disminuye cuando \vec{u} tiene la misma dirección que \hat{n} . Utilizando el teorema de Gauss (Apéndice A) la ecuación (1.24) puede ser modificada de la siguiente manera

$$\int_W d\vec{r} \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) + \nabla \cdot [\rho(\vec{r}, t) \vec{u}(\vec{r}, t)] \right) = 0 \quad (1.29)$$



ya que (1.30) debe cumplirse para cualquier volumen

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) + \nabla \cdot [\rho(\vec{r}, t) \vec{u}(\vec{r}, t)] \quad (1.30)$$

Esta es la ecuación de continuidad para un fluido. Para el caso de un fluido incompresible se tiene que

$$\nabla \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.31)$$

Esta es la ecuación de continuidad para fluidos incompresibles. Para que se obtenga la velocidad del flujo de un fluido, esta ecuación no es suficiente, por lo que es necesario revisar una ecuación más.

1.8.2. Ecuación de Navier-Stokes

La ecuación de Navier-Stokes es una ecuación de movimiento para la masa contenida en un elemento de volumen dentro de un fluido. Consideremos un elemento de volumen $\delta\vec{r}$ con una posición \vec{r} . Entonces la ecuación de movimiento de Newton para este elemento de masa es

$$\rho(\vec{r}, t) \delta\vec{r} \frac{d\vec{u}(\vec{r}, t)}{dt} = f \quad (1.32)$$

donde f es la fuerza total ejercida sobre el elemento de masa. Como \vec{r} también depende del tiempo, la ecuación (1.32), puede ser reescrita como

$$\rho(\vec{r}, t) \delta\vec{r} \left[\frac{\partial \vec{u}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{u}(\vec{r}, t) \cdot \nabla \vec{u}(\vec{r}, t) \right] = f \quad (1.33)$$

Para este caso $\nabla \vec{u}$ es un producto diádico, entonces el ij -ésimo componente del tensor es igual a $\nabla_i u_j$, donde ∇_i es la diferenciación respecto al i -ésimo componente de \vec{r} . La fuerza f puede estar compuesta por dos partes una debida a fuerzas externas y la otra debido a interacciones con el fluido circundante. Consideremos f^{ext} la fuerza externa por unidad de volumen. Las fuerzas debidas a las interacciones con el fluido circundante pueden ser expresadas por un *tensor de esfuerzos* $\tilde{\Sigma}$, para entender el significado de este tensor consideremos lo siguiente: la fuerza por unidad de área ejercida por el fluido limitado en una parte por una superficie dS es $d\vec{S} \cdot \tilde{\Sigma}$, con $d\vec{S} = \hat{n} dS$, \hat{n} es el vector normal que apunta en dirección opuesta a dS pero que está en dirección hacia el fluido en consideración. Considerando lo anterior, la fuerza del fluido circundante ejercida sobre el elemento $\delta\vec{r}$ es

$$\oint_{\partial\delta\vec{r}} d\vec{S}' \cdot \tilde{\Sigma}(\vec{r}', t) = \int_{\delta\vec{r}} d\vec{r}' \nabla' \cdot \tilde{\Sigma}(\vec{r}', t) = \delta\vec{r} \nabla \cdot \tilde{\Sigma}(\vec{r}, t) \quad (1.34)$$

donde $\partial\delta\vec{r}$ es la superficie que limita al elemento de volumen. Para obtener la segunda parte de la ecuación se utilizó el teorema de Gauss. El tensor de esfuerzos está formado por dos contribuciones: una proviene de los gradientes de presión y otra de los gradientes de la velocidad del fluido. Para el caso de los gradientes de presión se tiene que la presión p es fuerza por unidad de área, entonces a partir del hecho de



que la fuerza ejercida en el elemento de volumen es $-(\delta\vec{r})\nabla p(\vec{r}, t)$ [5], se tiene que $\nabla \cdot \tilde{\Sigma} = -\nabla p$. Por consiguiente la contribución de los gradientes de presión al tensor de esfuerzos es [5]

$$\tilde{\Sigma}(\vec{r}, t) = -p(\vec{r}, t) \mathbb{I} \quad (1.35)$$

A esta contribución se le conoce como la parte isótropa del tensor de esfuerzos, ya que es proporcional al tensor unitario y por lo tanto no tiene una dirección preferencial [5]. La otra parte del tensor, corresponde a los gradientes de velocidad del fluido. Cuando la velocidad de un elemento de volumen del fluido tiene una velocidad diferente a la del fluido circundante, se producen las fuerzas de fricción, por lo tanto la contribución al tensor de esfuerzos debido a las fuerzas de fricción, es una función de las derivadas espaciales de la velocidad del fluido y no de la velocidad en sí. De manera general, para fluidos isótropos, la expresión para el ij -ésimo componente del tensor de esfuerzos [5], es

$$\Sigma_{D,ij} = \eta_0 \left[\nabla_i u_j + \nabla_j u_i - \frac{2}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) \right] + \zeta_0 \delta_{ij} \nabla \cdot \vec{u} \quad (1.36)$$

donde el subíndice D indica que es la parte "desviada" del tensor de esfuerzos, es decir, corresponde al esfuerzo que no es igual en cada dirección. Las constantes η_0 y ζ_0 son la viscosidad dinámica (viscosidad asociada a las variaciones de las velocidades en el fluido) y la viscosidad de compresión (viscosidad asociada a cambios de volumen), respectivamente. Por lo tanto, la expresión para el tensor de esfuerzos de un fluido isótropo es

$$\tilde{\Sigma}(\vec{r}, t) = \eta_0 \left\{ \nabla \vec{u}(\vec{r}, t) + [\nabla \vec{u}(\vec{r}, t)]^T - \frac{2}{3} \mathbb{I} \nabla \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) \right\} + \{ \zeta_0 \nabla \cdot \vec{u}(\vec{r}, t) - p(\vec{r}, t) \} \mathbb{I} \quad (1.37)$$

donde el superíndice T nos indica la transpuesta de la matriz.

Con los resultados de las ecuaciones (1.33) y (1.37) se tiene que la ecuación de Navier-Stokes es

$$\rho \frac{\partial \vec{u}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \rho \vec{u}(\vec{r}, t) \cdot \nabla \vec{u}(\vec{r}, t) = \eta_0 \nabla^2 \vec{u}(\vec{r}, t) - \nabla p(\vec{r}, t) + \left(\zeta_0 + \frac{1}{3} \eta_0 \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}(\vec{r}, t)) + \vec{f}^{ext} \quad (1.38)$$

donde \vec{f}^{ext} corresponde a la acción de las fuerzas externas. Para el caso de un fluido incompresible, la ecuación (1.38) se reduce a

$$\rho \frac{\partial \vec{u}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \rho \vec{u}(\vec{r}, t) \cdot \nabla \vec{u}(\vec{r}, t) = \eta_0 \nabla^2 \vec{u}(\vec{r}, t) - \nabla p(\vec{r}, t) + \vec{f}^{ext} \quad (1.39)$$

Esta ecuación, junto con la ecuación de continuidad (1.31), las condiciones de frontera y la determinación de las fuerzas externas, pueden determinar completamente cómo es el flujo de un fluido [5].



1.8.3. Fricción hidrodinámica de un rodillo

El comportamiento de rodillos coloidales en un flujo está asociado con la fricción entre el solvente y la superficie de los rodillos. Se pueden obtener los coeficientes de fricción para barras delgadas y largas por medio de las ecuaciones de flujo lento (en inglés *creeping flow equations*). Estas ecuaciones consisten en la ecuación incompresible de continuidad (1.31) y una versión de la ecuación de Navier-Stokes (1.39) para velocidades pequeñas de las partículas coloidales, que corresponde a la velocidad del fluido, y tiempos en la escala difusiva. Supongamos que la posición del centro del rodillo es \vec{r}_c y su velocidad (también del centro del rodillo) es \vec{v}_c . En los siguientes apartados se consideran por separado los movimientos de traslación y rotación de cada rodillo, los resultados para cada movimiento se pueden superponer para describir el movimiento total del rodillo debido a la fricción por el flujo del fluido. No describimos las expresiones de las ecuaciones ni los cálculos necesarios ya que nuestro interés está sólo en los resultados, los cuales nos serán útiles en secciones posteriores.

Fricción traslacional

Consideremos una rodillo en un fluido en reposo, sin flujo de corte. La fuerza total hidrodinámica ejercida sobre la barra es

$$\vec{F}^h = -\tilde{\Gamma}_f \cdot \vec{v}_c \quad \text{con} \quad \tilde{\Gamma}_f = \frac{4\pi\eta_0 L}{\ln L/D} \left[\mathbb{I} - \frac{1}{2} \hat{u}\hat{u} \right] \quad (1.40)$$

donde $\tilde{\Gamma}_f$ es el tensor de fricción. Notemos que aquí, a diferencia de una esfera, la fuerza de fricción no es colineal a la velocidad [5]. Ahora si consideramos los componentes se tiene que, cuando el movimiento del rodillo es paralelo a su orientación, la ecuación (1.40) resulta ser

$$\vec{F}^h = -\gamma_{\parallel} \vec{v}_c \quad (1.41)$$

donde γ_{\parallel} es el *coeficiente de fricción para movimiento paralelo*, y es igual a

$$\gamma_{\parallel} = \frac{2\pi\eta_0 L}{\ln L/D} \quad (1.42)$$

De manera similar, para el caso del movimiento perpendicular al eje principal se tiene

$$\vec{F}^h = -\gamma_{\perp} \vec{v}_c \quad (1.43)$$

donde γ_{\perp} es el *coeficiente de fricción para movimiento perpendicular* y es

$$\gamma_{\perp} = \frac{4\pi\eta_0 L}{\ln L/D} \quad (1.44)$$

Notemos que esta constante de fricción es el doble de la constante de movimiento paralelo. Si ahora consideramos que hay un flujo actuando, se agrega el cambio de velocidad dado por la velocidad del flujo, y está relacionado con $\mathbb{G} \cdot \vec{r}_c$ donde \mathbb{G} es el



tensor del gradiente de velocidad del flujo. Por lo tanto la fuerza total que el fluido ejerce, en una barra larga y delgada, es

$$\vec{F}^h = (\gamma_{\parallel} \hat{u} \hat{u} + \gamma_{\perp} [\mathbb{I} - \hat{u} \hat{u}]) \quad (1.45)$$

El producto diádico $\hat{u} \hat{u}$ es el operador de proyección paralelo a la dirección de orientación de la rodillo \hat{u} , y $\mathbb{I} - \hat{u} \hat{u}$ es el operador de proyección en la dirección perpendicular a \hat{u} .

Fricción orientacional

Consideremos una rodillo cuyo centro se encuentra en el origen de coordenadas ($r_c = 0 = v_c$) con una velocidad angular $\vec{\Omega}$ perpendicular al eje principal del rodillo. Y si también consideramos que hay un flujo actuando, se agrega el cambio de velocidad dado por la velocidad del flujo, y está relacionado con $\mathbb{G} \cdot \vec{r}_c$, donde \mathbb{G} es el tensor del gradiente de velocidad del flujo. El coeficiente de fricción orientacional puede obtenerse de la misma manera que el traslacional, también incluyendo la acción de un flujo. Así que tenemos que la torca actuando en un rodillo es igual a

$$\vec{\tau}^h = -\gamma_r [\vec{\Omega} - \hat{u} \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u})] \quad (1.46)$$

donde γ_r es el *coeficiente de fricción orientacional* y es igual a

$$\gamma_r = \frac{1}{12} L^2 \gamma_{\perp} = \frac{\pi \eta_0 L^3}{3 \ln L/D} \quad (1.47)$$

1.9. Ecuación de movimiento para la *pdf*

Una de las ecuaciones más importantes de la evolución temporal de la función de densidad de probabilidad (*pdf*) para un sistema coloidal es la *ecuación de Smoluchowski*. Así que para obtenerla comenzamos por la ecuación de continuidad, ecuación (1.7).

1.9.1. Modificación de la ecuación de continuidad

Consideremos una suspensión coloidal diluida, con partículas coloidales con forma de rodillo que no interactúan entre sí, y tomemos una de estas partículas (Figura 1.8); esta partícula tiene una posición \vec{r} y orientación \hat{u} .

Ahora, la ecuación de continuidad para la densidad de número de partículas es

$$\frac{\partial N(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = -\nabla \cdot (N(\vec{r}, t) \vec{v}, t) \quad (1.48)$$

Para sistemas como rodillos con orientación, tenemos que pasar de una densidad de número a una densidad de probabilidad, la que depende de la posición y orientación de las partículas, $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$. Consideremos un ensamble N, V, T , en el ensamble podemos hallar a una partícula en diferentes posiciones y orientaciones (Figura 1.9).

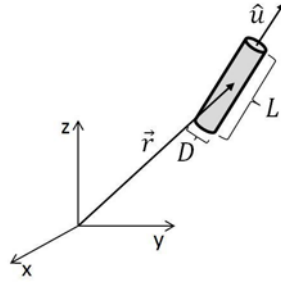


Figura 1.8: Partícula coloidal con forma de rodillo.

Cada estado de la partícula puede asociarse a un punto en \mathfrak{R}^3 para las posiciones de \vec{r} y a un punto en la superficie de una esfera unitaria para \hat{u} (Figura 1.10). Sean W un volumen arbitrario en \mathfrak{R}^3 y A una superficie arbitraria en la esfera unitaria. Al pasar el tiempo los puntos que indican cada estado en el que está la partícula entran y salen de W y de A , este número de puntos, $N(t)$ está relacionado con la pdf $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$, de la siguiente manera:

$$N(t) = \int_W d\vec{r} \int_A P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (1.49)$$

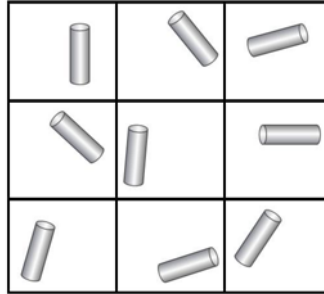


Figura 1.9: Representación del ensamble de una rodillo, cada sistema tiene el mismo número de partículas N , volumen V y temperatura T .

la variación de puntos en el tiempo esta dada por la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \frac{dN(t)}{dt} &= \frac{d}{dt} \left[\int_W d\vec{r} \int_A P(\vec{r}, \hat{u}, t) \right] = \int_W d\vec{r} \int_A d\hat{u} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \\ &= \int_{\partial W} dS \int_A d\hat{u} j_{tras} + \int_{\partial A} dl j_{rot} \int_W d\vec{r} \end{aligned} \quad (1.50)$$

donde ∂W es la superficie que encierra a W , ∂A es la curva que encierra a A , y j_{tras} y j_{rot} son los flujos de puntos que pasan a través de las fronteras de W y de A , respectivamente. Ahora veamos cómo son cada uno de estos flujos. Primero para la parte traslacional (j_{tras}), sea $\vec{v} = d\vec{r}/dt$ la velocidad del centro de masa de los rodillos, la única componente que contribuye al aumento o disminución del flujo de

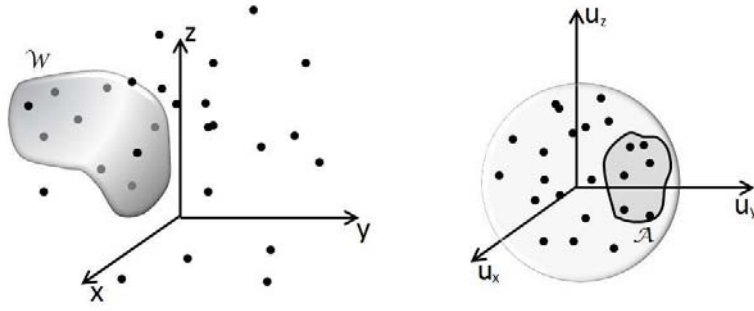


Figura 1.10: Distribución de puntos que muestran los diferentes estados del ensamble en \mathbb{R}^3 y en la esfera unitaria. W y A son un volumen y una área arbitrarios.

puntos es la componente normal a la superficie ∂W , que es $\hat{n} \cdot \vec{v}$ (Figura 1.11), y la densidad de puntos en esa región está dada por $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$, entonces

$$j_{tras} = (\hat{n} \cdot \vec{v})P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (1.51)$$

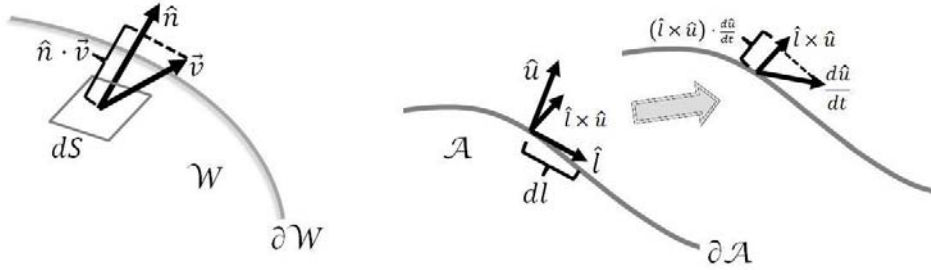


Figura 1.11: Regiones de ∂W y de ∂A a través de las cuales pasa un flujo de puntos.

Y para la parte rotacional (j_{rot}), sabemos que \hat{u} es perpendicular a la superficie de la esfera unitaria y \hat{l} es el vector unitario tangencial a la curva, por lo que el vector perpendicular a ∂A es $\hat{l} \times \hat{u}$ (Figura 1.11). La razón de cambio de \hat{u} en el tiempo es $d\hat{u}/dt$ cuya componente normal a ∂A es $(\hat{l} \times \hat{u}) \cdot d\hat{u}/dt$, esta componente es la que está relacionada con el flujo de puntos, y la densidad de partículas está dada por $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$, entonces

$$j_{rot} = (\hat{l} \times \hat{u}) \cdot \frac{d\hat{u}}{dt} P(\vec{r}, \hat{u}, t) = \hat{l} \cdot \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (1.52)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.51) y (1.52) en (1.50)

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_{\partial W} d\vec{S} \int_A d\hat{u} (\hat{n} \cdot \vec{v}) P(\vec{r}, \hat{u}, t) - \int_W d\vec{r} \int_{\partial A} dl \hat{l} \cdot \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (1.53)$$



donde $d\vec{S} = dS\hat{n}$ y $d\vec{l} = d\vec{l}$. Para la parte traslacional el signo menos se debe a que cuando \vec{v} es positiva (y por lo tanto $\hat{n} \cdot \vec{v}$ también es positivo) el número de puntos disminuye ya que salen del volumen. Análogamente para la parte rotacional. Entonces

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \oint_{\partial W} d\vec{S} \int_A d\hat{u} \vec{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t) - \int_W d\vec{r} \oint_{\partial A} d\vec{l} \cdot \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (1.54)$$

Por los teoremas integrales de Gauss y de Stokes (vea Apéndice A)

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_W d\vec{r} \int_A d\hat{u} \nabla \cdot (\vec{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t)) - \int_W d\vec{r} \int_A d\hat{u} \hat{u} \cdot \left[\nabla_{\hat{u}} \times \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \right] \quad (1.55)$$

Consideremos la siguiente propiedad

$$\hat{u} \cdot [\nabla_{\hat{u}} \times (...)] = [\hat{u} \times \nabla_{\hat{u}}] \times (...) \quad (1.56)$$

Utilizando esta ecuación en (1.55), se tiene

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_W d\vec{r} \int_A d\hat{u} \nabla \cdot (\vec{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t)) - \int_W d\vec{r} \int_A d\hat{u} (\hat{u} \times \nabla_{\hat{u}}) \cdot \left(\hat{u} \frac{d\hat{u}}{dt} \right) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (1.57)$$

Se define a la velocidad angular de la siguiente manera: $(\partial\hat{u}/\partial t) = \vec{\Omega} \times \hat{u}$ Pero notemos lo siguiente

$$\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} = \hat{u} \times (\vec{\Omega} \times \hat{u}) = (\hat{u} \cdot \hat{u})\vec{\Omega} - (\hat{u} \cdot \vec{\Omega})\hat{u} = \vec{\Omega}$$

Una vez que hemos determinado estos valores se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{dN(t)}{dt} &= - \int_W d\vec{r} \int_A d\hat{u} \nabla \cdot (\vec{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t)) - \int_W d\vec{r} \int_A d\hat{u} \hat{R} \cdot [\vec{\Omega} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \\ &= - \int_W d\vec{r} \int_A d\hat{u} \left\{ \nabla \cdot [\vec{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] + \hat{R} \cdot [\vec{\Omega} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \right\} \end{aligned} \quad (1.58)$$

donde \hat{R} es el operador rotacional dado por $\hat{u} \times \nabla_{\hat{u}}$. Comparando (1.50) y (1.58) se tiene, para una partícula

$$\frac{\partial P(\vec{r}, \hat{u}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot [\vec{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] - \hat{R} \cdot [\vec{\Omega} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \quad (1.59)$$

Esta es la ecuación de continuidad que incluye el movimiento rotacional.

Para aplicar esta ecuación a un sistema de muchas partículas, sólo tiene que sumarse la contribución de cada una de ellas:

$$\frac{\partial P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)}{\partial t} = \sum_{j=1}^N \left[\nabla_j \cdot (\vec{v}_j P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)) + \hat{R}_j \cdot (\hat{\Omega}_j P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)) \right] \quad (1.60)$$



1.9.2. Equilibrio de fuerzas y torcas

En el tiempo τ_D las fuerzas inerciales son cero, ya que están en equilibrio, entonces el balance de fuerzas en la escala difusiva es

$$\vec{0} = -\nabla\Phi + \vec{F}^h + \vec{F}^{Br} \quad (1.61)$$

donde Φ es la energía potencial, \vec{F}^h es la fuerza neta de las fuerzas hidrodinámicas y \vec{F}^{Br} es la fuerza browniana. Y el balance de torcas es

$$\vec{0} = -\hat{R}\Phi + \vec{\tau}^h + \vec{\tau}^{Br} \quad (1.62)$$

los superíndices tienen el mismo significado que en la ecuación (1.61). Para la parte hidrodinámica sólo se considera la fricción, veamos cómo es esta fricción hidrodinámica del rodillo. Esta fuerza tiene dos componentes: la paralela (\vec{F}^{\parallel}), la perpendicular (\vec{F}^{\perp}), y una parte de la contribución del flujo F_{flujo}^h (esta parte no la separaremos en sus componentes perpendicular y paralela, porque el análisis es análogo). Entonces se tiene

$$\begin{aligned} \vec{F}^{\parallel} &= -\gamma_{\parallel}\vec{v} \\ \vec{F}^{\perp} &= -\gamma_{\perp}\vec{v} \end{aligned} \quad (1.63)$$

pero

$$\vec{v} = \hat{u}\hat{u} \cdot \vec{v} + [\mathbb{I} - \hat{u}\hat{u}] \cdot \vec{v} = \vec{v}_{\parallel} + \vec{v}_{\perp} \quad (1.64)$$

$$\overleftarrow{\gamma} = -\gamma_{\parallel}\hat{u}\hat{u} - \gamma_{\perp}[\mathbb{I} - \hat{u}\hat{u}] \cdot \vec{v} \quad (1.65)$$

entonces

$$\begin{aligned} \vec{F}^h &= \vec{F}_{\parallel}^h + \vec{F}_{\perp}^h = -\gamma_{\parallel}\vec{v} - \gamma_{\perp}\vec{v} = -\gamma_{\parallel}\hat{u}\hat{u} \cdot \vec{v} - \gamma_{\perp}[\mathbb{I} - \hat{u}\hat{u}] \cdot \vec{v} \\ &= -[\gamma_{\parallel}\hat{u}\hat{u} + \gamma_{\perp}(\mathbb{I} - \hat{u}\hat{u})] \cdot \hat{u} = -\overleftarrow{\gamma} \cdot \vec{v} \end{aligned} \quad (1.66)$$

Para el caso de la contribución del flujo se tiene

$$F_{flujo}^h = \overleftarrow{\gamma} \dot{\gamma} \mathbb{G} \cdot \vec{r} \quad (1.67)$$

Por lo tanto, para una partícula se tiene que

$$\vec{F}^h = -\overleftarrow{\gamma} \cdot [\vec{v} - \dot{\gamma} \mathbb{G} \cdot \vec{r}] \quad (1.68)$$

Ahora, para el torque hidrodinámico del rodillo, primero consideremos la contribución del flujo, notemos que la velocidad de \hat{u} es $\mathbb{G} \cdot \hat{u}$

$$\vec{\Omega}_{flujo} = u \times \frac{d\hat{u}}{dt} = \hat{u} \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u}) \quad (1.69)$$

entonces

$$\vec{\tau}_{flujo}^h = \gamma_r \vec{\Omega}_{flujo} = \gamma_r \hat{u} \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u}) \quad (1.70)$$

Por lo tanto, para una partícula se tiene

$$\vec{\tau}^h = -\gamma_r [\Omega - \hat{u} \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u})] \quad (1.71)$$

donde γ_r es el coeficiente de fricción orientacional.



Movimiento traslacional

Sustituyendo la ecuación (1.68) en la ecuación (1.61) y multiplicando por β

$$\vec{0} = -\beta\nabla\Phi - \beta\overleftrightarrow{\gamma} \cdot \vec{v} + \beta\vec{F}^{Br} + \beta\overleftrightarrow{\gamma}\dot{\gamma} \mathbb{G} \cdot \vec{r} \quad (1.72)$$

entonces

$$\vec{v} = -\beta^{-1}\overleftrightarrow{\gamma}^{-1}(\beta\nabla\Phi - \beta\vec{F}^{Br} - \beta\overleftrightarrow{\gamma}\dot{\gamma} \mathbb{G} \cdot \vec{r}) \quad (1.73)$$

Si se define a la matriz de difusión como $\overleftrightarrow{D} \equiv k_B T \overleftrightarrow{\gamma}^{-1}$, la ecuación (1.73) queda de la siguiente manera

$$\vec{v} = -\overleftrightarrow{D} \cdot (\beta\nabla\Phi - \beta\vec{F}^{Br} - \beta\dot{\gamma} \mathbb{G} \cdot \vec{r}) \quad (1.74)$$

Desarrollando la matriz de difusión y utilizando la ecuación (1.65)

$$\overleftrightarrow{D} \equiv k_B T \overleftrightarrow{\gamma}^{-1} = D_{0,\parallel} \hat{u}\hat{u} + D_{0,\perp} [\mathbb{I} - \hat{u}\hat{u}] \quad (1.75)$$

con $D_{0,\parallel} = (k_B T)/\gamma_{\parallel}$ y $D_{0,\perp} = (k_B T)/\gamma_{\perp}$. Se tiene que para rodillos largos y delgados: $D_{0,\parallel} = 2D_{0,\perp}$, entonces

$$\overleftrightarrow{D} = \frac{1}{3}[D_{0,\parallel} + 2D_{0,\perp}] = \frac{4}{3}\overline{D}(\mathbb{I} + \hat{u}\hat{u}) \quad (1.76)$$

donde D es el *coeficiente de difusión traslacional* y está dado de la siguiente manera

$$\overline{D} = \frac{1}{3}[D_{0,\parallel} + 2D_{0,\perp}] = \frac{4}{3}D_{0,\perp} = \frac{2}{3}D_{0,\parallel} = \frac{k_B T \ln(L/D)}{3\pi\eta_0 L} \quad (1.77)$$

Sustituyendo la ecuación (1.76) en (1.74)

$$\vec{v} = -\frac{3}{4}\overline{D}[\mathbb{I} + \hat{u}\hat{u}] \cdot [\beta\nabla\Phi - \beta\vec{F}^{Br}] + \dot{\gamma} \mathbb{G} \cdot \vec{r} \quad (1.78)$$

Movimiento orientacional

Para el balance de torcas utilizamos la ecuación (1.71) y multiplicamos por β la ecuación (1.62)

$$\vec{0} = -\beta\hat{R}\Phi - \beta\gamma_r\vec{\Omega} + \beta\vec{\tau}^{Br} + \beta\gamma_r\hat{u} \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u}) \quad (1.79)$$

entonces

$$\vec{\Omega} = -\beta^{-1}\gamma_r^{-1}(\beta\hat{R}\Phi - \beta\vec{\tau}^{Br} - \beta\gamma_r\hat{u} \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u})) \quad (1.80)$$

se tiene que $D_r = (k_B T)/\gamma_r$ es el coeficiente de difusión de Einstein para el movimiento orientacional, entonces

$$\vec{\Omega} = D_r[\beta\hat{R}\Phi - \beta\vec{\tau}^{Br}] + \dot{\gamma}\hat{u} \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u}) \quad (1.81)$$



1.9.3. Ecuación de Smoluchowski

Si consideramos un sistema de N partículas, se tiene que las ecuaciones (1.78) y (1.81) para la j -ésima partícula quedan de la siguiente manera

$$\vec{v}_j = -\frac{3}{4}\overline{D}[\mathbb{I} + \hat{u}_j\hat{u}_j] \cdot [\beta\nabla_j\Phi - \beta\vec{F}^{Br}] + \dot{\gamma}\mathbb{G} \cdot \vec{r}_j \quad (1.82)$$

$$\vec{\Omega}_j = D_r[\beta\hat{R}_j\Phi - \beta\vec{\tau}^{Br}] + \dot{\gamma}\hat{u}_j \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u}_j) \quad (1.83)$$

Sustituyendo los resultados de las ecuaciones (1.82) y (1.83) en la ecuación de continuidad (1.60) se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r}, \hat{u}, t) = \sum_{j=1}^N -\nabla_j \cdot \left(\left[-\frac{3}{4}\overline{D}(\mathbb{I} + \hat{u}_j\hat{u}_j) \cdot (\beta\nabla_j\Phi - \beta\vec{F}^{Br}) + \dot{\gamma}(\mathbb{G} \cdot \vec{r}_j) \right] P \right) \\ - \hat{R}_j \left(\left[-D_r(\beta\hat{R}_j\Phi - \beta\vec{\tau}^{Br}) + \dot{\gamma}\hat{u}_j \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u}_j) \right] P \right) \end{aligned} \quad (1.84)$$

Cuando $t \rightarrow \infty$ el sistema tiende al equilibrio, esto es

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r}, \hat{u}, t) = 0 \quad (1.85)$$

Para que (1.85) se cumpla debe suceder lo siguiente para cada partícula

$$\nabla_j\Phi - \vec{F}^{Br} \Rightarrow \vec{F}^{Br} = \nabla_j\Phi \quad (1.86)$$

$$\hat{R}_j\Phi - \vec{\tau}^{Br} = 0 \Rightarrow \vec{\tau}^{Br} = \hat{R}_j\Phi \quad (1.87)$$

Usando la aproximación de Boltzmann se tiene que $P(\vec{r}, \hat{u}, t) \rightarrow \exp[-\beta\Phi]$ cuando $t \rightarrow \infty$. Ahora proponemos lo siguiente

$$\vec{F}^{Br} = -k_B T \nabla_j \ln P(\vec{r}, \hat{u}, t) = \nabla_j\Phi \quad (1.88)$$

$$\vec{\tau}^{Br} = -k_B T \hat{R}_j \ln P(\vec{r}, \hat{u}, t) = \hat{R}_j\Phi \quad (1.89)$$

Sustituyendo los resultados de las ecuaciones (1.88) y (1.89) en la ecuación (1.84)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}P(\vec{r}, \hat{u}, t) = \sum_{j=1}^N \nabla_j \cdot \overleftrightarrow{D} \cdot \{ \nabla_j P + \beta P(\nabla_j\Phi) \} - \nabla_j \cdot \dot{\gamma}(\mathbb{G} \cdot \vec{r}_j)P + \\ D_r \hat{R}_j \cdot \left\{ \hat{R}_j P + \beta P(\hat{R}_j\Phi) \right\} - \hat{R}_j \cdot \dot{\gamma}\hat{u}_j \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u}_j)P \\ = \sum_{j=1}^N \nabla_j \cdot \frac{3}{4}\overline{D}[\mathbb{I} + \hat{u}\hat{u}] \cdot [\beta\nabla_j\Phi - \beta\vec{F}^{Br}]P - \nabla_j \cdot \dot{\gamma}(\mathbb{G} \cdot \vec{r}_j)P - \\ D_r \hat{R}_j \cdot [\beta\hat{R}_j\Phi - \beta\vec{\tau}^{Br}] - \hat{R}_j \cdot \dot{\gamma}\hat{u}_j \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u}_j)P \\ = \sum_{j=1}^N -\frac{3}{4}\overline{D}[\mathbb{I} + \hat{u}\hat{u}]\beta\nabla_j \cdot \left[\nabla_j\Phi + k_B T \left(\frac{\nabla_j P}{P} \right) \right] P - \nabla_j \cdot \dot{\gamma}(\mathbb{G} \cdot \vec{r}_j)P - \\ D_r \beta \hat{R}_j \cdot \left[\hat{R}_j\Phi + k_B T \left(\frac{\hat{R}_j P}{P} \right) \right] P - \hat{R}_j \cdot \dot{\gamma}\hat{u}_j \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u}_j)P \end{aligned}$$



Por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) = \sum_{j=1}^N \overleftrightarrow{D} \beta \nabla_j \cdot [P \nabla_j \Phi + k_B T \nabla_j P] - \nabla_j \cdot \dot{\gamma} (\mathbb{G} \cdot \vec{r}_j) P - \\ D_r \beta \hat{R}_j \cdot [P \hat{R}_j \Phi + k_B T \hat{R}_j P] - \hat{R}_j \cdot \dot{\gamma} \hat{u}_j \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u}_j) P \end{aligned} \quad (1.90)$$

Nos interesa la ecuación de movimiento para una partícula ($P(\hat{u}_1, t)$), la cual se obtiene al integrar la ecuación (1.90) sobre todas las posiciones, $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$, y sobre las orientaciones $\hat{u}_2, \dots, \hat{u}_N$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N \oint d\hat{u}_2 \cdots \oint d\hat{u}_N \right) P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) = \frac{\partial P(\hat{u}_1, t)}{\partial t} \quad (1.91)$$

Tomando $\hat{u}_1 = \hat{u}$, los únicos términos que nos quedan, aplicando los teoremas integrales de Gauss y Stokes son

$$\frac{\partial P(\hat{u}, t)}{\partial t} = D_r \hat{R} \cdot \left[\hat{R} P(\hat{u}, t) + \beta P(\hat{u}, t) \hat{R} \phi \right] - \dot{\gamma} \hat{R} \cdot [P(\hat{u}, t) \hat{u} \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u})] \quad (1.92)$$

Se tiene que el potencial de interacción $\phi = V^{eff}$, con V^{eff} como el potencial efectivo. Haciendo $\vec{\tau}(\hat{u}, t) = -\hat{R} V^{eff}(\hat{u}, t)$, se tiene

$$\frac{\partial P(\hat{u}, t)}{\partial t} = D_r \hat{R} \cdot \left[\hat{R} P(\hat{u}, t) - \beta P(\hat{u}, t) \vec{\tau}(\hat{u}, t) \right] - \dot{\gamma} \hat{R} \cdot [P(\hat{u}, t) \hat{u} \times (\mathbb{G} \cdot \hat{u})] \quad (1.93)$$

Esta es la ecuación de Smoluchowski para un sistema coloidal con un flujo de solvente.

Capítulo 2

Ecuación de Doi-Edwards

En este capítulo vamos a obtener la ecuación de movimiento para el tensor del parámetro de orden \mathbb{S} , para un sistema homogéneo de rodillos largos y delgados con interacciones repulsivas de corto alcance sometidas a un flujo. Esta ecuación es conocida como la ecuación de Doi-Edwards, la cual se obtiene a partir de la ecuación de Smoluchowski.

Entonces, consideremos un sistema coloidal de rodillos largos y delgados con diámetro D y longitud L , las cuales son controladas por un flujo elongacional del solvente. Usamos el formalismo de Smoluchowski para obtener la ecuación de evolución temporal del tensor del parámetro de orden orientacional \mathbb{S} de este sistema coloidal. La ecuación de Smoluchowski para la función de densidad de probabilidad de un cuerpo es:

$$\frac{\partial P(\hat{u}, t)}{\partial t} = D_r \hat{R} \cdot \left[\hat{R} P(\hat{u}, t) - \beta P(\hat{u}, t) \vec{\tau}(\hat{u}, t) \right] - \dot{\gamma} \hat{R} \cdot \left[P(\hat{u}, t) \hat{u} \times (\hat{E} \cdot \hat{u}) \right] \quad (2.1)$$

donde $\vec{\tau}(\hat{u}, t) = -\hat{R} V^{eff}(\hat{u}, t)$, es la torca, con $V^{eff}(\hat{u}, t)$ el potencial efectivo que experimenta una partícula coloidal. En este caso utilizamos el potencial de Maier-Saupe, el cual está dado por (1.22). Por lo que al sustituir el potencial se tiene

$$\vec{\tau} = -\hat{R} \left(\frac{21}{8} \beta^{-1} \frac{L}{D} \phi \right) \left(\mathbb{I} - \frac{5}{7} \mathbb{S} : \hat{u} \hat{u} \right) \quad (2.2)$$

Además, para este problema se tiene un flujo elongacional, por lo que, la matriz normalizada del gradiente de velocidades \hat{E} , está dada por

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Ahora, realizando en ambos lados de la ecuación la operación $\oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u}(\dots)$, se tiene

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} P(\hat{u}, t) \right] &= D_r \oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{R} \cdot \left\{ \hat{R} P(\hat{u}, t) - \beta P(\hat{u}, t) \vec{\tau}(\hat{u}) \right\} \\ &\quad - \dot{\gamma} \oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{R} \cdot \left[P(\hat{u}, t) \hat{u} \times (\hat{E} \cdot \hat{u}) \right] \end{aligned} \quad (2.4)$$



Sabemos que

$$\oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} P(\hat{u}, t) = \mathbb{S}$$

donde \mathbb{S} es el tensor parámetro de orden. Para poder determinar el comportamiento del sistema necesitamos conocer a \mathbb{S} , pero notemos que la ecuación (2.4) puede ser vista de la siguiente manera

$$\frac{d\mathbb{S}(t)}{dt} = \left[\frac{d\mathbb{S}(t)}{dt} \right]_{concentración} + \left[\frac{d\mathbb{S}(t)}{dt} \right]_{flujo} \quad (2.5)$$

es decir, que podemos considerar que el tensor parámetro de orden puede ser visto como una contribución de la concentración y otra del flujo. Por lo que vamos a calcular la integral de cada contribución.

2.1. Contribución de la concentración de rodillos a \mathbb{S}

En esta sección desarrollaremos la parte del tensor parámetro de orden correspondiente a la concentración de los rodillos que está dada por la siguiente integral

$$\begin{aligned} D_r \oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{R} \cdot \left\{ \hat{R}P(\hat{u}, t) - \beta P(\hat{u}, t) \vec{\tau}(\hat{u}, t) \right\} = \\ D_r \oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{R}^2 P(\hat{u}, t) + D_r \beta \oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{R}P(\hat{u}, t) \cdot \hat{R}V^{eff}(\hat{u}, t) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Necesitamos calcular las dos integrales del lado derecho de la ecuación (2.6). Para el primer término, realizando una integración por partes, se tiene

$$\oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{R}^2 P(\hat{u}, t) = \oint d\hat{u} P(\hat{u}, t) \hat{R}^2(\hat{u} \hat{u}) \quad (2.7)$$

donde $\hat{R}^2(\hat{u} \hat{u}) = -6\hat{u} \hat{u} + 2\mathbb{I}$ (ver Apéndice B). Por lo que la ecuación (2.7) nos queda de la siguiente manera:

$$\oint d\hat{u} (2\mathbb{I} - 6\hat{u} \hat{u}) P(\hat{u}, t) = 2\mathbb{I} - 6\mathbb{S} \quad (2.8)$$

Ahora, la segunda integral se calcula de forma similar; integrando por partes obtenemos:

$$\begin{aligned} \oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{R}P(\hat{u}, t) \cdot \hat{R}V^{eff}(\hat{u}, t) &= - \oint P(\hat{u}, t) \hat{R} \left\{ \frac{21}{8} \beta^{-1} \frac{L}{D} \phi \left[\mathbb{I} - \frac{5}{7} \mathbb{S} : \hat{u} \hat{u} \right] \right\} \cdot \hat{R} \hat{u} \hat{u} d\hat{u} \\ &= \frac{15}{8} \beta^{-1} \frac{L}{D} \phi \oint d\hat{u} P(\hat{u}, t) \hat{R}(\mathbb{S} : \hat{u} \hat{u}) \cdot \hat{R}(\hat{u} \hat{u}) \end{aligned} \quad (2.9)$$



Sustituyendo los resultados de las integrales, ecuaciones (2.8) y (2.9), en la ecuación (2.6) se obtiene:

$$\frac{d}{dt} \oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} P(\hat{u}, t) = 6D_r \left(\frac{1}{3} \mathbb{I} - \mathbb{S} \right) + \left(\frac{15L}{8D} \phi \right) D_r \oint d\hat{u} P(\hat{u}, t) \hat{R}(\hat{u} \hat{u}) \cdot \hat{R}(\mathbb{S} : \hat{u} \hat{u}) \quad (2.10)$$

Ahora utilizaremos la siguiente propiedad (ver Apéndice B)

$$[\hat{R}(\hat{u} \hat{u})] \cdot [\hat{R}(\mathbb{S} : \hat{u} \hat{u})] = 4[\hat{u} \hat{u} \cdot \mathbb{S} - \hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{u} : \mathbb{S}] \quad (2.11)$$

Empleando la ecuación (2.11) en la ecuación (2.10) nos queda la siguiente expresión:

$$\frac{d\mathbb{S}}{dt} = 6D_r \left(\frac{1}{3} \mathbb{I} - \mathbb{S} \right) + \frac{15}{8} \phi \frac{L}{D} D_r \oint d\hat{u} [\hat{u} \hat{u} \cdot \mathbb{S} - \hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{u} : \mathbb{S}] P(\hat{u}, t) \quad (2.12)$$

Ahora calcularemos la integral de la ecuación (2.12). Obteniendo lo siguiente:

$$\mathbb{S} \cdot \oint d\hat{u} (\hat{u} \hat{u}) P(\hat{u}, t) = \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} \quad (2.13)$$

y

$$\mathbb{S} : \oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{u} P(\hat{u}, t) = \mathbb{S} : \mathbb{S}^{(4)} \quad (2.14)$$

donde $\mathbb{S}^{(4)} = \oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{u} P(\hat{u}, t)$ es el tensor nemático de orden 4. Utilizando las ecuaciones (2.13) y (2.14), en la ecuación (2.12) obtenemos

$$\frac{d}{dt} \mathbb{S} = -6D_r \left\{ \left(\mathbb{S} - \frac{1}{3} \mathbb{I} \right) - \frac{5L}{4D} \phi [\mathbb{S} \cdot \mathbb{S} - \mathbb{S}^{(4)} : \mathbb{S}] \right\} \quad (2.15)$$

Utilizando la relación de cerradura (ver Apéndice A) se tiene

$$\mathbb{S}^{(4)} : \mathbb{S} = \frac{1}{5} \{ 2\mathbb{S} \cdot \mathbb{S} + 3\mathbb{S}\mathbb{S} : \mathbb{S} \}$$

Sustituyendo en la ecuación (2.15)

$$\frac{d\mathbb{S}(t)}{dt} = -6D_r \left\{ \mathbb{S} - \frac{1}{3} \mathbb{I} - \frac{3}{4} \phi \frac{L}{D} [\mathbb{S} \cdot \mathbb{S} - \mathbb{S}\mathbb{S} : \mathbb{S}] \right\} \quad (2.16)$$

2.2. Contribución del flujo del solvente a \mathbb{S}

Para esta parte se tiene que resolver la integral

$$\frac{d\mathbb{S}(t)}{dt} = -D_r P_{e_r} \oint d\hat{u} \hat{u} \hat{u} \hat{R} \cdot \left[P(\hat{u}, t) \hat{u} \times (\hat{E} \cdot \hat{u}) \right]$$

la cual podemos resolverla por partes, obteniendo lo siguiente:

$$\frac{d\mathbb{S}(t)}{dt} = D_r P_{e_r} \oint d\hat{u} P(\hat{u}, t) [\hat{u} \times (\hat{E} \cdot \hat{u}) \cdot \hat{R}(\hat{u} \hat{u})] \quad (2.17)$$



Utilizando la propiedad: $\hat{R}(\hat{u}\hat{u}) \cdot [\hat{u} \times (\hat{E} \cdot \hat{u})]$ (ver Apéndice B), se obtiene que

$$\frac{d\mathbb{S}(t)}{dt} = D_r P_{e_r} \left[\hat{E} \cdot \mathbb{S} + \mathbb{S} \cdot \hat{E} - 2\mathbb{S}^{(4)} : \hat{E} \right] \quad (2.18)$$

y aplicando la relación de cerradura para el tensor de orden 4, se tiene:

$$\mathbb{S}^{(4)} : \hat{E} = \frac{1}{5} \left\{ \mathbb{S} \cdot \hat{E} + \hat{E} \cdot \mathbb{S} - \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} \cdot \hat{E} - \hat{E} \cdot \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} + 2\mathbb{S} \cdot \hat{E} \cdot \mathbb{S} + 3\mathbb{S}\mathbb{S} : \hat{E} \right\} \quad (2.19)$$

Sustituyendo el resultado de la ecuación (2.19) en la ecuación (2.18) se tiene que

$$\frac{d\mathbb{S}}{dt} = D_r P_{e_r} \left\{ \hat{E} \cdot \mathbb{S} + \mathbb{S} \cdot \hat{E} - \frac{2}{5} (\mathbb{S} \cdot \hat{E} + \hat{E} \cdot \mathbb{S} - \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} \cdot \hat{E} - \hat{E} \cdot \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} + 2\mathbb{S} \cdot \hat{E} \cdot \mathbb{S} + 3\mathbb{S}\mathbb{S} : \hat{E}) \right\} \quad (2.20)$$

2.3. Tensor de parámetro de orden nemático

Con los resultados de las ecuaciones (2.16) y (2.20) la ecuación para el tensor parámetro de orden nemático de un rodillo en un flujo es

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbb{S}}{dt} = & -6D_r \left\{ \mathbb{S} - \frac{1}{3}\mathbb{I} - \frac{3}{4}\phi\frac{L}{D}[\mathbb{S} \cdot \mathbb{S} - \mathbb{S}\mathbb{S} : \mathbb{S}] \right\} + \\ & + D_r P_{e_r} \left\{ \hat{E} \cdot \mathbb{S} + \mathbb{S} \cdot \hat{E} - \frac{2}{5} (\mathbb{S} \cdot \hat{E} + \hat{E} \cdot \mathbb{S} - \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} \cdot \hat{E} - \hat{E} \cdot \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} + 2\mathbb{S} \cdot \hat{E} \cdot \mathbb{S} + 3\mathbb{S}\mathbb{S} : \hat{E}) \right\} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Para el caso estacionario, es decir, un flujo y una concentración constantes, se tiene que $d\mathbb{S}/dt = 0$, y entonces, la ecuación (2.21) queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \mathbb{S} - \frac{3}{4}\phi\frac{L}{D}[\mathbb{S} \cdot \mathbb{S} - \mathbb{S}\mathbb{S} : \mathbb{S}] \\ & - \frac{P_{e_r}}{6} \left\{ \hat{E} \cdot \mathbb{S} + \mathbb{S} \cdot \hat{E} - \frac{2}{5} (\mathbb{S} \cdot \hat{E} + \hat{E} \cdot \mathbb{S} - \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} \cdot \hat{E} - \hat{E} \cdot \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} + 2\mathbb{S} \cdot \hat{E} \cdot \mathbb{S} + 3\mathbb{S}\mathbb{S} : \hat{E}) \right\} = \frac{1}{3}\mathbb{I} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Notemos que la ecuación (2.22) es una ecuación matricial de la forma

$$\mathbb{A} = \frac{1}{3}\mathbb{I} \quad (2.23)$$

Ahora, se calculan los dobles productos diádicos, considerando un flujo elongacional y el hecho de que \mathbb{S} es simétrica; se obtiene

$$\mathbb{S}\mathbb{S} : \mathbb{S} = \mathbb{S}[S_{11}^2 + S_{22}^2 + S_{33}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2)] \quad (2.24)$$

$$\mathbb{S}\mathbb{S} : \hat{E} = \mathbb{S}(2S_{ij}) \quad (2.25)$$



Sustituimos en la ecuación (2.22), obteniendo la ecuación final que analizamos en este trabajo de tesis:

$$\begin{aligned} \mathbb{S} - \frac{3}{4}\Phi \frac{L}{D} \{ \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} - \mathbb{S}[S_{11}^2 + S_{22}^2 + S_{33}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2)] \} - \\ - \frac{P_{er}}{6} \left\{ \hat{E} \cdot \mathbb{S} + \mathbb{S} \cdot \hat{E} - \frac{2}{5}(\mathbb{S} \cdot \hat{E} + \hat{E} \cdot \mathbb{S} - \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} \cdot \hat{E} - \hat{E} \cdot \mathbb{S} \cdot \mathbb{S} + 2\mathbb{S} \cdot \hat{E} \cdot \mathbb{S} + 3(\mathbb{S}(2S_{ij}))) \right\} = \frac{1}{3}\mathbb{I} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Recordemos que \mathbb{S} es una matriz (3×3) simétrica, entonces

$$\mathbb{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} \end{pmatrix}$$

Por lo que sólo necesitamos hallar 6 coeficientes de \mathbb{S} . Una vez que se conozcan los elementos de \mathbb{S} se puede encontrar el mayor eigenvalor de la matriz, el cual corresponde al parámetro de orden.

Capítulo 3

Resultados

La ecuación matricial (2.26) fue resuelta coeficiente a coeficiente, teniendo nueve ecuaciones en total, cada una de ellas, siendo una ecuación no lineal de tercer orden. Por tal motivo, se tuvo que resolver el sistema de ecuaciones de forma numérica. Para que se pudieran obtener los resultados se fueron asignando valores a la concentración $(L/D)\phi$ y al número de Peclet (P_{er}).

Los primeros resultados proporcionaron información muy importante de \mathbb{S} :

1. $S_{11} = S_{22}$
2. $S_{13} = S_{23} = 0$
3. $S_{11} + S_{22} + S_{33} = 1$

La información de los puntos 1 y 2, fue utilizada en todas las ecuaciones para simplificarlas, y de esta manera facilitar los cálculos. Una vez, obtenidos los coeficientes de \mathbb{S} , se detectó el mayor eigenvalor, que corresponde al parámetros de orden para los valores dados de la densidad reducida y el número de Peclet.

En todos los casos se observa que los tres eigenvalores calculados son distintos, esto nos indica que el sistema al orientarse tiene una fase nemática biaxial, es decir, se tienen dos vectores directores perpendiculares entre sí. Los resultados se muestran en la Figura 3.1.

En la gráfica de la figura se puede apreciar que en los números de Peclet más pequeños hay saltos que nos indican una discontinuidad del parámetro. Tales discontinuidades corresponden a una transición de fase isotropo-nemática. Vamos a analizar la gráfica de la Figura 3.2. Al observar las curvas con mayores números de Peclet los puntos tienen un comportamiento continuo, es decir, la distancia entre ellos es constante. Conforme avanzamos en las curvas con menores números de Peclet llegamos a un punto crítico, este punto se encuentra en la última gráfica continua.

Una vez que avanzamos con los números menores de Peclet, las gráficas se vuelven discontinuas, lo cual se marca en determinadas concentraciones donde los valores del parámetro de orden cambian abruptamente, diferencia que se vuelve más grande al disminuir el número de Peclet. El punto crítico fue determinado visualmente y se pudo apreciar que se encontraba en el valor de concentración reducida de 3.413 y cuando

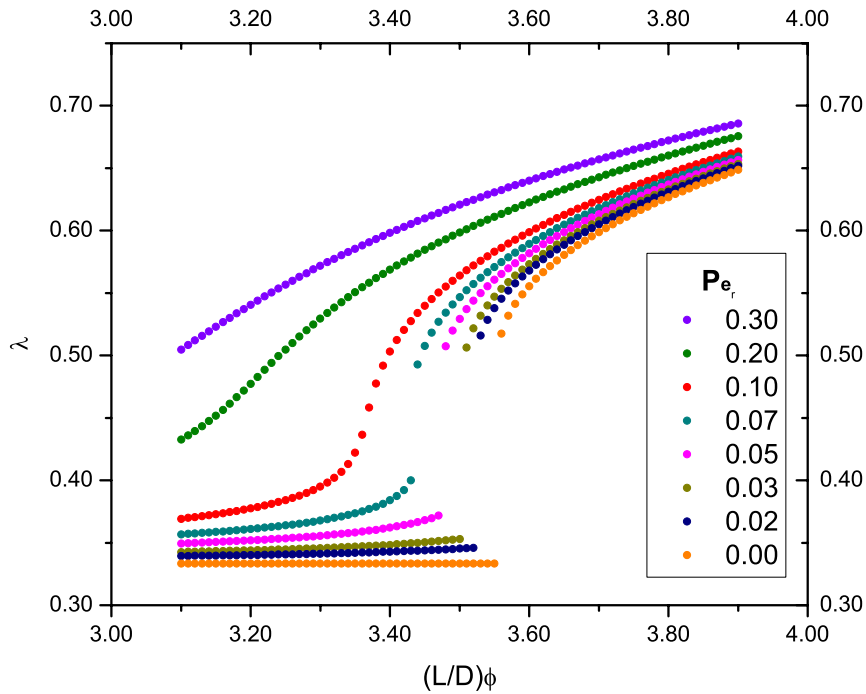


Figura 3.1: Gráfica del parámetro de orden en función de la concentración. Cada gráfica corresponde a un valor del número de Peclet del recuadro.

P_{e_r} es 0.079. Esta gráfica corresponde claramente a una gráfica de un diagrama de transición de fase con su respectiva curva de coexistencia. Podemos comparar nuestros resultados con los de J. K. Dhont, pues a pesar de que el trabajó con un flujo de corte laminar, el obtuvo la gráfica de transición de fase isotropo-nemática Figura 3.2, similar a nuestra gráfica Figura 3.1. Podemos observar que de la misma manera al disminuir el número de Peclet aparecen y aumentan las discontinuidades correspondientes a la transición de fase orientacional.

Ahora vamos a describir lo que sucede en el sistema. Inicialmente el sistema está en fase isotropa, así que los rodillos no tienen una orientación preferencial. Conforme el número de Peclet aumenta se llega al punto crítico de sistema, donde sucede la transición de fase isotropa-nemática. A partir de este punto en las siguientes gráficas, es decir, con menores números de Peclet, el sistema se separaba en tres fases según la concentración de barras, la primera parte, a menores concentraciones, el sistema se encuentra en una fase isotropa, pero al ir aumentando la concentración el sistema llega a la curva de coexistencia, es decir, que algunas partículas comienzan a tener una orientación preferencial. Luego, en la segunda parte, se tiene la discontinuidad, en esta región no se puede predecir el comportamiento del sistema. Y finalmente en la tercera parte, en el límite de la curva de coexistencia, la mayor parte de las partículas coloidales en promedio están orientadas según el vector director, y al aumentar la

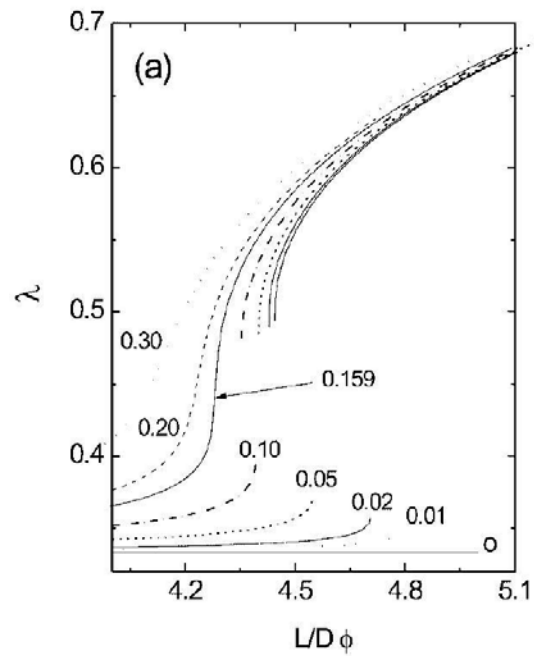


Figura 3.2: Diagrama de bifurcación del parámetro de orden para el caso de un flujo de corte laminar. Cada curva corresponde a un número de Peclet. Tomado de [4]

concentración se tiene la fase nemática en la que en promedio las partículas coloidales tienen una dirección preferencial orientada según un vector director.

Conclusiones

Utilizando el formalismo de Smoluchowski se determinó que en el caso estacionario de un sistema coloidal de rodillos largos, neutros y duros bajo la acción de un flujo elongacional, al disminuir el número de Peclet ocurre la transición de fase isotropo-nemática. Esta transición de fase ocurre cuando P_{e_r} es 0.079 y la concentración de los rodillos es de 3.413. También al obtener los eigenvalores del tensor parámetro de orden (\mathbb{S}) se observa que los eigenvalores son distintos en todos los casos, esto nos indica que el sistema pasa de una fase isotropa a una nemática biaxial, lo que significa que en el sistema se tienen dos direcciones preferenciales, indicadas por los vectores directores del sistema. Por la naturaleza del sistema, los dos vectores del sistema son perpendiculares. La validez de nuestros resultados se respaldan en los obtenidos en la referencia [5], donde se muestra un diagrama muy similar para el caso de un flujo de corte laminar.

El estudio de nuestro sistema coloidal de rodillos bajo la acción de un flujo elongacional es reciente y con pocos resultados, aún se pueden calcular algunas otras propiedades de este sistema. Además, se puede utilizar la experimentación para la comparación de resultados, y así, dar a estos sistemas aplicaciones útiles, como en el caso de sistemas biológicos, pues los flujos elongacionales se relacionan con algunos fenómenos biológicos.

Apéndice A

3.1. Producto diádico

Sabemos que un punto entre dos vectores $\vec{a}, \vec{b} \in \mathfrak{R}^3$ denota un producto interno:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_{n=1}^3 a_n b_n$$

El *producto diádico* entre estos dos vectores resulta de una matriz (3×3) cuyos componentes son $a_i b_j$. Cuando tenemos dos matrices \mathbb{M} y \mathbb{N} separadas por dos puntos $(:)$ podemos calcular su doble producto diádico:

$$\mathbb{M} : \mathbb{N} = \sum_{i,j=1}^3 M_{ij} N_{ji}$$

en este caso, las dos matrices son de (3×3) .

3.2. Teoremas integrales de Gauss y Stokes

Teorema de Gauss

Para funciones vectoriales continuas N dimensionales, el teorema de Gauss asegura

$$\int_W d\vec{X} \nabla \cdot \vec{F}(\vec{x}) = \oint_{\partial W} d\vec{S} \cdot \vec{F}(\vec{X})$$

donde W es un volumen N dimensional con una superficie infinitesimal en ∂W . Además $d\vec{X} = dx_1 dx_2 \dots dx_N$, con x_i , ($i = 1, 2, \dots, N$) cada una de las coordenadas y $d\vec{S}$ un vector N dimensional, con una superficie infinitesimal en ∂W , y perpendicular a ∂W .

Teorema de Stokes

Este teorema establece que para campos vectoriales diferenciales se tiene

$$\int_S d\vec{S} \cdot [\nabla \times \vec{F}(\vec{X})] = \int_{\partial S} d\vec{l} \cdot \vec{F}(\vec{X})$$



donde S es una superficie en \mathfrak{R}^N limitada por ∂S , y $d\vec{l}$ es un vector cuya longitud es igual a un segmento de longitud infinitesimal sobre la curva ∂S y con dirección perpendicular al borde de S .

3.3. Relación de cerradura orientacional

En la ecuación (2.15) y (2.18) tenemos dobles productos de la forma

$$\mathbb{A} \equiv \mathbb{S}^{(4)} : \mathbb{M} \quad (3.1)$$

donde la matriz \mathbb{M} puede ser \mathbb{S} o \mathbb{E} . Sabemos que el tensor de parámetro de orden crece de manera monótona con la velocidad de flujo [5], así que la interpolación de la forma conocida de $\mathbb{S}^{(4)}$ cuando el sistema está perfectamente alineado y cuando está en estado isótropo, nos permitirá determinar la relación de cerradura.

El promedio de $\mathbb{S}^{(4)}$ se conoce muy bien cuando está perfectamente alineado (en la dirección \hat{n}) y cuando está en el estado isótropo:

$$\langle \hat{u}\hat{u}\hat{u}\hat{u} \rangle_{ijkl} = \begin{cases} \hat{n}_i\hat{n}_j\hat{n}_k\hat{n}_l, & \text{alineación perfecta} \\ \frac{1}{15}[\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}], & \text{isótropo.} \end{cases} \quad (3.2)$$

donde las $\delta_{\alpha\beta}$ son deltas de Kronecker. También se tienen las siguientes propiedades

$$\begin{aligned} A_{ij} &\equiv \sum_{n,m} \langle \hat{u}_i\hat{u}_j\hat{u}_k\hat{u}_l \rangle M_{mn} = \sum_{n,m} \langle \hat{u}_j\hat{u}_i\hat{u}_k\hat{u}_l \rangle M_{mn} = A_{ji} \\ \sum_i A_{ii} &= \sum_i \sum_{n,m} \langle \hat{u}_i\hat{u}_i\hat{u}_k\hat{u}_l \rangle M_{mn} = \sum_{n,m} S_{nm} M_{mn} \equiv \mathbb{S} : \mathbb{M} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Es importante que la cerradura asegure que la traza de \mathbb{S} permanezca invariante en el tiempo, por lo que la cerradura que buscamos debe satisfacer (A.3). Por lo tanto,

$$\mathbb{A} = \langle \hat{u}\hat{u}\hat{u}\hat{u} \rangle : \overline{\mathbb{M}} \quad (3.4)$$

con

$$\overline{\mathbb{M}} \equiv \frac{1}{2}[\mathbb{M} + \mathbb{M}^T] \quad (3.5)$$

conocida como la parte simétrica de \mathbb{M} , donde el superíndice T indica la matriz transpuesta de \mathbb{M} . Esta expresión nos indica que la relación de cerradura debe ser una función de $\overline{\mathbb{M}}$.

Apéndice B

3.4. Demostración de propiedades

Por simplicidad, para la mayoría de los casos, en la notación utilizada se evita la escritura de \sum .

Propiedad: $\hat{R}^2(\hat{u}\hat{u}) = -6\hat{u}\hat{u} + 2\mathbb{I}$

Demostración:

$$\begin{aligned}
 (R^2\hat{u}\hat{u})_i &= \epsilon_{ij'k'}u_{j'}\partial_{k'}[\epsilon_{ijl}u_ju_m + \epsilon_{ijm}u_ju_l] \\
 &= \epsilon_{ij'k'}\epsilon_{ijl}u_{j'}\left[\frac{\partial u_j}{\partial u_{k'}}u_m + u_j\frac{\partial u_m}{\partial u_{k'}}\right] + \epsilon_{ij'k'}u_{j'}\epsilon_{ijm}\left[\frac{\partial u_j}{\partial u_{k'}}u_l + u_j\frac{\partial u_l}{\partial u_{k'}}\right] \\
 &= \epsilon_{ij'k'}\epsilon_{ijl}u_{j'}[\delta_{k'j}u_m + u_j\delta_{k'm}] + \epsilon_{ij'k'}\epsilon_{ijm}u_{j'}[\delta_{k'j}u_l + u_j\delta_{k'l}] \\
 &= \epsilon_{ij'j}\epsilon_{ijl}u_{j'}u_m + \epsilon_{ij'm}\epsilon_{ijl}u_{j'}u_j + \epsilon_{ij'j}\epsilon_{ijm}u_{j'}u_l + \epsilon_{ij'l}\epsilon_{ijm}u_{j'}u_j \\
 &= [\delta_{jj'}\delta_{jl} - \delta_{j'l}\delta_{jj}]u_{j'}u_m + [\delta_{j'j}\delta_{ml} - \delta_{j'l}\delta_{mj}]u_{j'}u_j + \\
 &\quad + \delta_{j'j}\delta_{jm} - \delta_{j'm}\delta_{jj}]u_{j'}u_l + [\delta_{j'j}\delta_{lm} - \delta_{j'm}\delta_{lj}]u_{j'}u_j \\
 &= u_lu_m - 3u_lu_m + u_j^2\delta_{ml} - u_lu_m + u_mu_l - 3u_mu_l + u_j^2\delta_{ml} - u_mu_l \\
 &= -6u_lu_m + 2\delta_{lm}
 \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\hat{R}^2\hat{u}\hat{u} = -6\hat{u}\hat{u} + 2\mathbb{I}$$



Propiedad: $[\hat{R}(\hat{u}\hat{u})] \cdot [\hat{R}(\mathbb{S} : \hat{u}\hat{u})] = 4[\hat{u}\hat{u} \cdot \mathbb{S} - \hat{u}\hat{u}\hat{u}\hat{u} : \mathbb{S}]$

Demostración:

$$\begin{aligned}
 \{\hat{R}(\hat{u}\hat{u})\}_{ipq} \{\hat{R}(\hat{u}\hat{u}) : \mathbb{S}\}_{ilm} &= \{\epsilon_{ijk} u_j \partial_k (u_p u_q)\} \{\epsilon_{ij'k'} u_{j'} \partial_{k'} (u_l u_m) S_{lm}\} \\
 &= \epsilon_{ijk} \epsilon_{ij'k'} u_j u_{j'} (u_p \delta_{kq} + u_q \delta_{kp}) S_{lm} (u_l \delta_{k'm} + u_m \delta_{k'l}) \\
 &= (\delta_{jj'} \delta_{kk'} - \delta_{jk'} \delta_{kj'}) (u_p \delta_{kq} + u_q \delta_{kp}) (u_l \delta_{k'm} + u_m \delta_{k'l}) S_{lm} u_j u_{j'} \\
 &= (\delta_{jj'} \delta_{kk'} u_j u_{j'} - \delta_{jk'} \delta_{kj'} u_j u_{j'}) [u_p u_l \delta_{kq} \delta_{k'm} S_{lm} + u_p u_m \delta_{kp} \delta_{k'l} S_{lm} + \\
 &\quad u_q u_l \delta_{kp} \delta_{k'm} S_{lm} + u_q u_m \delta_{kp} \delta_{k'l} S_{lm}] \\
 &= (\delta_{jj'} \delta_{kk'} u_j u_{j'} - \delta_{jk'} \delta_{kj'} u_j u_{j'}) u_p u_l \delta_{kq} \delta_{k'm} S_{lm} + \\
 &\quad (\delta_{jj'} \delta_{kk'} u_j u_{j'} - \delta_{jk'} \delta_{kj'} u_j u_{j'}) u_p u_m \delta_{kp} \delta_{k'l} S_{lm} + \\
 &\quad (\delta_{jj'} \delta_{kk'} u_j u_{j'} - \delta_{jk'} \delta_{kj'} u_j u_{j'}) u_q u_l \delta_{kp} \delta_{k'm} S_{lm} + \\
 &\quad (\delta_{jj'} \delta_{kk'} u_j u_{j'} - \delta_{jk'} \delta_{kj'} u_j u_{j'}) u_q u_m \delta_{kp} \delta_{k'l} S_{lm}
 \end{aligned}$$

En la última igualdad encontramos la suma de 4 términos (los llamaremos t_1, t_2, t_3 y t_4), consideremos el primero:

$$\begin{aligned}
 t_1 &= \delta_{jj'} \delta_{kk'} \delta_{kq} \delta_{k'm} u_j u_{j'} u_p u_l S_{lm} - \delta_{jk'} \delta_{kj'} \delta_{kq} \delta_{k'm} u_j u_{j'} u_p u_l S_{lm} \\
 &= \delta_{kq} \delta_{kk'} u_j u_{j'} u_p u_l S_{lk'} - \delta_{jk'} \delta_{kq} u_j u_{k'} u_p u_l S_{lk'} \\
 &= \delta_{kq} u_j u_{j'} u_p u_l S_{lk} - \delta_{kq} u_j u_k u_p u_l S_{lj} \\
 &= u_p u_l S_{lq} - u_j u_q u_p u_l S_{lj}
 \end{aligned}$$

De manera similar se obtienen

$$\begin{aligned}
 t_2 &= u_p u_m S_{qm} - u_p u_q u_{k'} u_m S_{k'm} \\
 t_3 &= u_q u_l S_{lp} - u_p u_q u_l u_j S_{lj} \\
 t_4 &= u_q u_m S_{pm} - u_p u_q u_j u_m S_{jm}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo las expresiones de t_1, t_2, t_3 y t_4 se tiene:

$$\begin{aligned}
 \{\hat{R}(\hat{u}\hat{u})\}_{ipq} \{\hat{R}(\hat{u}\hat{u}) : \mathbb{S}\}_{ilm} &= u_p u_l S_{lq} - u_j u_q u_p u_l S_{lj} + u_p u_m S_{qm} - u_p u_q u_{k'} u_m S_{k'm} + \\
 &\quad + u_q u_l S_{lp} - u_p u_q u_l u_j S_{lj} + u_q u_m S_{pm} - u_p u_q u_j u_m S_{jm} \\
 &= u_p u_l S_{lq} - u_j u_q u_p u_l S_{lj} + u_p u_l S_{ql} - u_p u_q u_l u_j S_{lj} + \\
 &\quad + u_p u_l S_{lq} - u_p u_q u_l u_j S_{lj} + u_p u_l S_{ql} + u_p u_q u_j u_l S_{jl} \\
 &= 4[u_p u_l S_{lq} - u_j u_q u_p u_l S_{lj}]
 \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\{\hat{R}(\hat{u}\hat{u})\} \cdot \{\hat{R}(\mathbb{S} : \hat{u}\hat{u})\} = 4[\hat{u}\hat{u} \cdot \mathbb{S} - \hat{u}\hat{u}\hat{u}\hat{u} : \mathbb{S}]$$



Propiedad: $\hat{R}(\hat{u}\hat{u}) \cdot (\hat{u} \times (\hat{E} \cdot \hat{u})) = \hat{E} \cdot \hat{u}\hat{u} + \hat{u}\hat{u} \cdot \hat{E} - 2\hat{u}\hat{u}\hat{u} : \hat{E}$

$$\begin{aligned}
 \{\hat{R}(\hat{u}\hat{u})\}_{ipq} \cdot \{\hat{u} \times (\hat{E} \cdot \hat{u})\}_{ilm} &= [\epsilon_{ijk}u_j\partial_k(u_pu_q)][\epsilon_{ilm}u_lE_{nm}u_{nm}] \\
 &= [\epsilon_{ijk}u_ju_p\delta_{kq} + \epsilon_{ijk}u_ju_q\delta_{kp}][\epsilon_{ilm}u_lE_{nm}u_{nm}] \\
 &= \epsilon_{ijq}\epsilon_{ilm}u_ju_pu_lE_{nm}u_{nm} + \epsilon_{ijp}\epsilon_{ilm}u_ju_qu_lE_{nm}u_{nm} \\
 &= (\delta_{il}\delta_{qm} - \delta_{ql}\delta_{jm})u_ju_pu_lE_{nm}u_{nm} + \\
 &\quad + (\delta_{jl}\delta_{pm} - \delta_{jm}\delta_{pl})u_ju_qu_lE_{nm}u_{nm} \\
 &= \delta_{jl}u_ju_pu_lE_{nq}u_{nq} - \delta_{ql}u_ju_pu_lE_{nj}u_{nj} + \\
 &\quad + \delta_{jl}u_ju_qu_lE_{np}u_{np} - \delta_{ql}u_ju_pu_lE_{nj}u_{nj} \\
 &= u_pE_{nq}u_{nq} + u_qu_{nq}E_{nq} - 2u_ju_pu_qE_{nj}u_{nj} \\
 &= E_{nq}u_{nq}u_p + u_qu_{nq}E_{nq} - 2u_ju_pu_qE_{nj}u_{nj}
 \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\hat{R}(\hat{u}\hat{u}) \cdot (\hat{u} \times (\hat{E} \cdot \hat{u})) = \hat{E} \cdot \hat{u}\hat{u} + \hat{u}\hat{u} \cdot \hat{E} - 2\hat{u}\hat{u}\hat{u} : \hat{E}$$

3.5. Dobles productos diádicos

Resultado de $\mathbb{S} : \mathbb{S}$

Primero recordemos que \mathbb{S} es una matriz simétrica, es decir, $S_{ij} = S_{ji}$. Ahora, considerando el ij -ésimo componente se tiene:

$$\begin{aligned}
 (\mathbb{S} : \mathbb{S})_{ij} &= S_{ij}S_{mn} = S_{ij} \left[\sum_m \sum_n S_{mn}S_{nm} \right] \\
 &= S_{ij} \left[\sum_m (S_{m1}S_{1m} + S_{m2}S_{2m} + S_{m3}S_{3m}) \right] \\
 &= S_{ij}(S_{11}S_{11} + S_{21}S_{12} + S_{31}S_{13} + S_{12}S_{21} + S_{22}S_{22}S_{23}S_{32} + S_{13}S_{31} + S_{23}S_{32} + S_{33}S_{33}) \\
 &= S_{ij}[S_{11}^2 + S_{22}^2 + S_{33}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2)]
 \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\mathbb{S} : \mathbb{S} = \mathbb{S}[S_{11}^2 + S_{22}^2 + S_{33}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2)]$$

Resultado de $\mathbb{S} : \mathbb{E}$

Para este cálculo, además de considerar que \mathbb{S} es simétrica, consideramos la expresión matemática para \hat{E} de la ecuación (2.3); por lo tanto, los únicos componentes diferentes de cero son $E_{12} = E_{21} = 1$. Considerando esto, se tiene para el ij -ésimo



componente

$$\begin{aligned} (\mathbb{S} \mathbb{S} : \mathbb{E})_{ij} &= S_{ij} S_{mn} E_{mn} = S_{ij} \left[\sum_m \sum_n S_{mn} E_{nm} \right] \\ &= S_{ij} \sum_m (S_{m1} E_{1m} + S_{m2} E_{2m} + S_{m3} E_{3m}) \\ &= S_{ij} (S_{11} E_{11} + S_{21} E_{12} + S_{31} E_{13} + S_{12} E_{21} + S_{22} E_{22} + S_{32} E_{23} + S_{13} E_{31} + S_{23} E_{32} + S_{33} E_{33}) \\ &= S_{ij} (2S_{12}) \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\mathbb{S} \mathbb{S} : \mathbb{E} = \mathbb{S} (2S_{12})$$

Apéndice C

3.6. Resolución de los coeficientes de \mathbb{S}

Nuestra ecuación de trabajo es (2.26), pero mencionamos que esta ecuación es de la forma $\mathbb{A} = \frac{1}{3}\mathbb{I}$ ecuación (2.23). Al calcular los productos correspondientes en la ecuación (2.26) hallamos los siguientes coeficientes de \mathbb{A} :

$$\begin{aligned}A_{11} &= S_{11} - \frac{1}{6}Pe_r(2S_{12} - \frac{2}{5}(2S_{12} + 8S_{11}S_{12} - 2S_{12}S_{22} - 2S_{13}S_{23})) \\ &\quad - \frac{3}{4}\frac{L}{D}\phi(S_{11}^2 + S_{12}^2 + S_{13}^2 - S_{11}(S_{11}^2 + S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2) + S_{33}^2)) \\ A_{12} &= S_{12} - \frac{1}{6}Pe_r(S_{11} + S_{22} - \frac{2}{5}(S_{11} - S_{11}^2 + 4S_{12}^2 - S_{13}^2 + S_{22} - S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{11}S_{22}) - S_{23}^2)) \\ &\quad - \frac{3}{4}\frac{L}{D}\phi(S_{11}S_{12} + S_{12}S_{22} + S_{13}S_{23} - S_{12}S_{11}^2 + S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2) + S_{33}^2)) \\ A_{13} &= S_{13} - \frac{1}{6}Pe_r(S_{23} - \frac{2}{5}(5S_{12}S_{13} + S_{23} - S_{22}S_{23} + 2(S_{12}S_{13} + S_{11}S_{23}) - S_{23}S_{33})) \\ &\quad - \frac{3}{4}\frac{L}{D}\phi(S_{11}S_{13} + S_{12}S_{23} + S_{13}S_{33} - S_{13}(S_{11}^2 + S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2) + S_{33}^2)) \\ A_{21} &= S_{12} - \frac{1}{6}Pe_r(S_{11} + S_{22} - \frac{2}{5}(S_{11} - S_{11}^2 + 4S_{12}^2 - S_{13}^2 + S_{22} - S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{11}S_{22}) - S_{23}^2)) \\ &\quad - \frac{3}{4}\frac{L}{D}\phi(S_{11}S_{12} + S_{12}S_{22} + S_{13}S_{23} - S_{12}(S_{11}^2 + S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2) + S_{33}^2)) \\ A_{22} &= S_{22} - \frac{1}{6}Pe_r(2S_{12} - \frac{2}{5}(2S_{12} - 2S_{11}S_{12} + 8S_{12}S_{22} - 2S_{13}S_{23})) \\ &\quad - \frac{3}{4}\frac{L}{D}\phi(S_{12}^2 + S_{22}^2 + S_{23}^2 - S_{22}(S_{11}^2 + S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2) + S_{33}^2)) \\ A_{23} &= S_{23} - \frac{1}{6}Pe_r(S_{13} - \frac{2}{5}(S_{13} - S_{11}S_{13} + 5S_{12}S_{23} + 2(S_{13}S_{22} + S_{12}S_{23}) - S_{13}S_{33})) \\ &\quad - \frac{3}{4}\frac{L}{D}\phi(S_{12}S_{13} + S_{22}S_{23} + S_{23}S_{33} - S_{23}(S_{11}^2 + S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2) + S_{33}^2)) \\ A_{31} &= S_{13} - \frac{1}{6}Pe_r(S_{23} - \frac{2}{5}(5S_{12}S_{13} + S_{23} - S_{22}S_{23} + 2(S_{12}S_{13} + S_{11}S_{23}) - S_{23}S_{33})) \\ &\quad - \frac{3}{4}\frac{L}{D}\phi(S_{11}S_{13} + S_{12}S_{23} + S_{13}S_{33} - S_{13}(S_{11}^2 + S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2) + S_{33}^2))\end{aligned}$$



$$A_{32} = S_{23} - \frac{1}{6}Pe_r(S_{13} - \frac{2}{5}(S_{13} - S_{11}S_{13} + 5S_{12}S_{23} + 2(S_{13}S_{22} + S_{12}S_{23}) - S_{13}S_{33}))$$

$$- \frac{3L}{4D}\phi(S_{12}S_{13} + S_{22}S_{23} + S_{23}S_{33} - S_{23}(S_{11}^2 + S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2) + S_{33}^2))$$

$$A_{33} = S_{33} + \frac{1}{15}Pe_r(4S_{13}S_{23} + 6S_{12}S_{33})$$

$$- \frac{3L}{4D}\phi(S_{13}^2 + S_{23}^2 + S_{33}^2 - S_{33}(S_{11}^2 + S_{22}^2 + 2(S_{12}^2 + S_{13}^2 + S_{23}^2) + S_{33}^2))$$

Se utilizó *Wolfram Mathematica* para resolver este sistema de ecuaciones de manera numérica, por lo que cada resultado de los coeficientes correspondía a un cierto valor de $(L/D)\phi$ y uno de Pe_r . Para una primera etapa se utilizaban pocos valores de cada uno, y para todos se encontró lo siguiente:

1. $S_{11} = S_{22}$
2. $S_{13} = S_{23} = 0$
3. $S_{11} + S_{22} + S_{33} = 1$

Se utilizaron estos resultados para reducir los coeficientes de \mathbb{A} , quedando como sigue

$$A_{11} = S_{11} - \frac{1}{6}Pe_r(2S_{12} - \frac{2}{5}(2S_{12} + 6S_{11}S_{12})) - \frac{3L}{4D}\phi(S_{11}^2 + S_{12}^2 - S_{11}(2S_{11}^2 + 2S_{12}^2 + S_{33}^2))$$

$$A_{12} = S_{12} - \frac{1}{6}Pe_r(2S_{11} - \frac{2}{5}(2S_{11} - 2S_{11}^2 + 4S_{12}^2 + 2(S_{11}^2 + S_{12}^2)))$$

$$- \frac{3L}{4D}\phi(2S_{11}S_{12} - S_{12}(2S_{11}^2 + 2S_{12}^2 + S_{33}^2))$$

$$A_{13} = 0$$

$$A_{21} = S_{12} - \frac{1}{6}Pe_r(2S_{11} - \frac{2}{5}(2S_{11} - 2S_{11}^2 + 4S_{12}^2 + 2(S_{11}^2 + S_{12}^2)))$$

$$- \frac{3L}{4D}\phi(2S_{11}S_{12} - S_{12}(2S_{11}^2 + 2S_{12}^2 + S_{33}^2))$$

$$A_{22} = S_{11} - \frac{1}{6}Pe_r(2S_{12} - \frac{2}{5}(2S_{12} + 6S_{11}S_{12})) - \frac{3L}{4D}\phi(S_{11}^2 + S_{12}^2 - S_{11}(2S_{11}^2 + 2S_{12}^2 + S_{33}^2))$$

$$A_{23} = 0$$

$$A_{31} = 0$$

$$A_{32} = 0$$

$$A_{33} = S_{33} + \frac{2}{5}Pe_rS_{12}S_{33} - \frac{3L}{4D}\phi(S_{33}^2 - S_{33}(2S_{11}^2 + 2S_{12}^2 + S_{33}^2))$$

Ahora notemos dos cosas. Primero, los coeficientes A_{13} , A_{23} , A_{31} y A_{32} , al sustituirse en (2.23) se tiene $0 = 0$, por lo que estas ecuaciones no aportan información a nuestro problema. Segundo, $A_{11} = A_{22}$ y $A_{12} = A_{21}$, que al aplicarse en la ecuación (2.23)



se obtiene $A_{11} = A_{22} = 1/3$ y $A_{12} = A_{21} = 0$. Por lo que las únicas ecuaciones que aportan información al sistema de ecuaciones son (C.10), (C.11) y (C.18). Así que el sistema que se resolvió fue: $A_{11} = 1/3$, $A_{12} = 0$ y $A_{33} = 1/3$. Nuevamente estas ecuaciones fueron resueltas numéricamente en *Wolfram Mathematica*, pero ahora al ser un sistema reducido (el anterior tenía 9 ecuaciones y este tiene sólo 3), se pudieron calcular más valores de los coeficientes, asignando mayor cantidad de valores de $(L/D)\phi$ y P_{e_r} .

Bibliografía

- [1] I. W. Hamley, Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials, Revised Edition (John Wiley Sons, 2007).
- [2] J. K. Dhont, G. Gompper, G. Meier, D. Richter, G. Vliegenthart, R. Zorn, Functional Soft Matter, 46th IFF Spring School, 2015 (Forschungszentrum Jülich, 2015).
- [3] J. K. Dhont, An Introduction to Dynamics of Colloids, First Edition (Elsevier, 1996).
- [4] M.P. Lettinga, Soft Matter. From Synthetic to Biological Material, 39th IFF Spring School, 2008 (Forschungszentrum Jülich, 2008), Chap. D4.
- [5] J. K. Dhont and W. J. Briels, Chap. 3 in: Soft Matter Vol. 2, Eds. G.Gompper y M. Schick (Wiley-VCH, 2006).
- [6] J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Third Edition (Elsevier, 2011).
- [7] G. R. Luckhurst y C. Zannoni, Nature 267, 412-414 (1977).
- [8] R.G. Larson, The Structure and Rheology of Complex Fluids (Oxford University Press, 1999).
- [9] S. Pikin y L. Blinov, Cristales Líquidos (Editorial Mir, 1985).
- [10] S. J, Haward, Biopolymers 101, 287-305 (2014).
- [11] M. Brust et al., Physical Review Letters 110, 078305 1-5 (2013).
- [12] M. Tanyeri y C.M. Schroeder, Nano Letters 13(6), 2357-2364 (2013).