

UNIVERSIDAD DE SONORA



Difusión de partículas ópticamente anisotrópicas

TESIS

que para obtener el grado de:
Licenciado en Física

Presenta:

Cruz Daniel García Molina

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Hermosillo, Son.

Abril 2012

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos

Después de hacer este trabajo de tesis me es grato decir que el trabajo, el esfuerzo, el tiempo y el dinero necesarios para plantearlo, desarrollarlo y concluirlo no es del todo mío, sino de muchas personas a las que les agradezco su apoyo, comprensión y sobre todo su paciencia. Por esto les agradezco a todos, pero especialmente:

- A Dr. Heriberto Acuña Campa, mi asesor de tesis, quien me generó dudas, me contestó tantas otras, me dedicó su tiempo, su conocimiento, su dinero y me dio su amistad.
- A Dra. Laura Yeomans, mi asesora de tesis, de quién le tomé cariño a la simulación, el experimento y la teoría. Pero sobre todo por hacer que un lenguaje de programación (FORTRAN) se convirtiera en una herramienta para analizar sistemas físicos reales.
- A los Drs. Amir Maldonado y Ricardo López, mis sinodales, por darme sus sugerencias, apoyarme y cuestionarme no sólo para que este trabajo se entendiera, sino para que yo aprendiera.
- A mis papás quienes además de darme la vida, me han tenido paciencia y me han impulsado a crearme metas pero sobre todo a alcanzarlas, superarlas y mejorarlas.
- A mis maestros de la licenciatura, especialmente a: L.M. Angelina, Dr. Calcáneo, M.C. Antonio Jáuregui, L.F. Armenta, Dr. Rosas, Dr. Corella, Dr. Castellanos, Dr. Sergio Gutiérrez, Dr. Martín Gildardo, por su tiempo, sus clases y su paciencia para explicarme.
- A mis compañeros de la carrera con quienes discutí problemas, me desvelé, me explicaron, estudiamos e hicimos tareas: Jorge, Julia, Dany, Felipe, Orozco, Abraham (el Toro), Javier (Nakata) y Beto
- A mi sobrinita quién con su cariño, sonrisas y vagancias se sentó a mi lado mientras escribía la tesis.
- A mi compañera de toda la vida que ha estado conmigo en las buenas y malas, mi hermanita, Esme.
- A mi tía Ana quien durante años me ha escuchado, me ha aconsejado y me ha impulsado a seguir adelante.
- A mis abuelitos quienes soportaron mis vagancias, atendieron mis dudas, me escucharon, me sacaron a pasear y me regañaron cuando fue necesario.
- A mi novia, Perlita, quien tantas veces soportó que cambiara una salida a comer por estudiar, escribir la tesis, leer o simplemente por dormir.
- A mi querida amiga, Rebeca, de cuyas pláticas surgió la idea que me llevó a este tema de tesis.
- A Dr. José Luis Arauz Lara responsable del laboratorio de Fluidos Complejos del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por las facilidades otorgadas para utilizar el arreglo de dispersión de luz y el Zetámetro para la realización de este trabajo.
- Al proyecto “Redes temáticas de colaboración” de PROMEP por el apoyo a través de una beca solicitada por el Cuerpo Académico de Materiales Blandos (CA-119).

Difusión de partículas ópticamente anisotrópicas

Índice

Introducción	1
I.- Dispersion de luz depolarizada	5
– Introducción	5
– Descripción del fenómeno de dispersión de luz por suspensiones coloidales	6
– Sistema físico, suspensión de partículas anisotrópicas	16
– Descripción de la técnica experimental	17
– Arreglos de polarización VV y VH	20
– Condiciones y Resultados	24
II.- Simulación de suspensiones coloidales	29
– Introducción	29
– Algoritmo de Dinámica Browniana	31
– Algoritmo con grados de libertad rotacional	42
III.- Resultados y Validación de modelo en la comparación Experimentos-Simulación	46
IV.- Conclusiones	59
V.- Referencias	61
VI.- Apéndices	63
– Código de simulación	63
– Condiciones periódicas	73
– Funciones de correlación	78
– Funciones de correlación de campos $(g_{VV}^{(1)} \text{ y } g_{VH}^{(1)})$	79

Introducción

Una suspensión coloidal es un fluido complejo que consiste fundamentalmente de dos partes: medio dispersante (líquido) y partículas (sólidas) dispersas en éste. La característica esencial de dichas suspensiones es que las partículas inmersas en el medio presentan un movimiento aleatorio a causa de la interacción con el medio dispersante. Su observación sistemática y la explicación de la interacción entre el medio y las partículas ha sido un proceso largo que ha tenido fuertes implicaciones científicas, como la concepción molecular de la materia [1].

Las suspensiones coloidales están presentes en muchas sustancias como: el aire (con polvo), la niebla (aire con partículas de agua), la sangre (agua con eritrocitos), la leche (agua con grasas), etc. El hecho de que tantas sustancias pertenezcan a esta categoría en parte se debe a dos cosas: el amplio intervalo de tamaños de las partículas coloidales y al intervalo de tiempos en los que ocurren los fenómenos. Las suspensiones coloidales pueden tener partículas que van desde el orden de nanómetros hasta micras y los fenómenos que ocurren en estos fascinantes sistemas van desde el orden de milisegundos hasta el de segundos.

El hecho de que las suspensiones coloidales sean tan comunes representa una gran ventaja al momento de estudiarlas, todo lo que hay que hacer para tener una suspensión coloidal es tomar un poco de agua en un frasco y mezclarla con un poco de polen. A primera aproximación la descripción es sencilla, se puede decir qué se mezcló, cómo se mueven las partículas, si sedimentan o no; después se pueden hacer observaciones de otras sustancias, a diferentes temperaturas, concentraciones, etc. El problema surge al momento de cuantificar el movimiento rotacional y traslacional de la partícula browniana.

Albert Einstein encontró la forma de describir, mediante un método estadístico, el movimiento Browniano traslacional y después en base a sus ideas y principios se describió el movimiento rotacional. Einstein, puso cuidado en las regularidades del movimiento de las partículas y se percató que la parte medular del problema se encontraba en una característica estadística, el desplazamiento cuadrático medio. Es decir, encontró la forma de describir a partir del comportamiento estadístico de las partículas la evolución temporal del sistema. Además, estableció la relación entre el coeficiente de difusión y el tamaño de la partícula coloidal con propiedades del medio, como viscosidad y temperatura; esta relación es conocida como la relación de Stokes-Einstein.[1,2]

Aunque hay detalles generales que todas las suspensiones coloidales comparten, como el movimiento browniano, existen diferencias centrales entre unas y otras. Las diferencias pueden deberse a las partículas coloidales en sí o bien a los solventes en los que se encuentran disueltas. En nuestro caso, el solvente es “el canónico”, el agua, y lo que hace especial al sistema son las partículas coloidales.

Las partículas coloidales del sistema estudiando en este trabajo de tesis, son ópticamente anisotrópicas. Por anisotropía debe de entenderse que las partículas responden de manera diferente a campos externos dependiendo de la dirección con la que éstos se apliquen sobre el sistema. Es decir, el que sean ópticamente anisotrópicas significa que la respuesta de las partículas depende de la forma (polarización) en la que la luz incide sobre ellas.

Desde los primeros años de educación básica se enseña que el método científico es una alternativa para conocer la naturaleza y que consiste en observación, elaboración de hipótesis, experimentación y elaboración de teorías. Suele asociarse la experimentación a un laboratorio donde hay sustancias químicas, instrumentos de medida sofisticados, etc., pero no a un laboratorio de cómputo. En ocasiones, los experimentos necesarios para validar teorías no pueden ser realizados en laboratorios "convencionales" ya sea porque no existen los aparatos de medida o bien porque estos son demasiado costosos.

La simulación por computadora, es una herramienta que ofrece la posibilidad de “experimentar” con moléculas o con galaxias sin necesidad de cambiar de computadora. Por lo que se podría decir que con una supercomputadora se podría tener el equivalente de los mejores y más completos laboratorios. Sin embargo, no hay que perder de vista que para poder hacer una simulación es necesario partir de modelos, por lo que los resultados obtenidos no son los de la realidad, sino una aproximación a ésta.

Lo ideal es conocer los procesos y todos los detalles de éstos de manera directa, ¿será ésta la ventaja de la experimentación? Para empezar en ésta no se parte de modelos para comenzar a medir, pero hay que discriminar variables. En los procesos que ocurren en la naturaleza usualmente hay demasiadas variables involucradas y es necesario elegir las más relevantes para el proceso de estudio.

Entonces, si en la simulación se parte de modelos y en la experimentación se discriminan variables,

¿qué metodología es la mejor? Lo cierto es que no importa cuál es “mejor” que cuál, lo importante es tomar en cuenta las ventajas y desventajas de cada una, pero sobre todo, saber conjugarlas para obtener información complementaria para conocer al sistema. Finalmente, de este conocimiento desarrollar y validar teorías que permitan predecir lo que ocurriría con el sistema al someterlo a ciertas condiciones.

En este trabajo de tesis se estudia la difusión de partículas esféricas cargadas que presentan anisotropía óptica desde dos enfoques 1) experimento y 2) simulación molecular. 1) Para la parte experimental se utilizó la técnica de Dispersión de Luz Depolarizada (DDL) para determinar los coeficientes de difusión traslacional y rotacional a tiempos cortos. 2) De los algoritmos de simulación disponibles (de acuerdo con los ordenes de tamaño y tiempo) se seleccionó el algoritmo de Dinámica Browniana con la incorporación de grados de libertad tanto rotacionales como traslacionales para obtener los desplazamientos cuadráticos medios rotacional y traslacional. Finalmente, se contrastan los coeficientes de difusión experimentales con los desplazamientos cuadráticos medios obtenidos de la simulación.

En el Capítulo I se describen los elementos básicos de la técnica experimental de dispersión de luz depolarizada. Se describe, en términos generales, en que consiste el fenómeno de dispersión de luz y la importancia que tiene como método de estudio de las suspensiones coloidales. Además se incluye la descripción de las configuraciones de polarización VV y VH.

En el Capítulo II se describen los elementos básicos para la implementación de la simulación de Dinámica Browniana (DB). Se inicia con la descripción del código fuente (escrito en Fortran) correspondiente a la parte traslacional del problema. Enseguida se procede a describir la incorporación de los grados de libertad rotacional.

En el Capítulo III se presentan los resultados obtenidos tanto de la simulación como los del experimento para los dos arreglos de polarización. Además se contrastan los resultados obtenidos de DB con los de DDL. Por un lado se contrastan los resultados de Dinámica Browniana con los resultados obtenidos del montaje de dispersión óptica con control de polarización en arreglo VV. Por otro lado se contrastan los obtenidos del mismo montaje experimental en arreglo VH con los obtenidos al incorporar a la Dinámica Browniana la contribución rotacional.

En el Capítulo IV se exponen las conclusiones y perspectivas de este trabajo de tesis.

Finalmente se incluyen tres apéndices, en el primero se presenta la transcripción del código de la simulación; en el segundo se explican las líneas del código fuente, donde se establecen las condiciones periódicas y en el tercero se presentan los desarrollos matemáticos necesarios para obtener las expresiones para la función de correlación de campos a partir de la función de correlación de intensidades.

Capítulo I. Dispersión de luz depolarizada

1.1 Introducción

Cuando se hace incidir un haz de luz sobre un sistema y, a causa de las interacciones de la radiación con la materia, la luz emerge del sistema propagándose en todas direcciones, se dice que la luz fue dispersada. Durante el fenómeno de dispersión óptica, se pueden o no modificar propiedades de la luz dispersada, como la longitud de onda. Si la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la luz incidente, entonces se dice que la dispersión fue elástica.

El fenómeno de dispersión elástica ocurre cuando la energía de la radiación es menor a la energía de excitación de los átomos constituyentes de la materia. En este caso la energía transferida por la radiación a los átomos no es suficiente para producir saltos cuánticos, pero sí para hacer oscilar sus electrones. Como las partículas cargadas aceleradas emiten radiación electromagnética, los electrones de la sustancia comenzarán a radiar a la misma frecuencia que la radiación incidente, pero en cualquier dirección. Adicionalmente, si la radiación incidente no está polarizada, la dirección de oscilación de los electrones será aleatoria, por lo que la radiación emitida tampoco estará polarizada [3]

El tipo de interacciones que suceden entre la radiación y la materia, y por tanto lo que resulta de la interacción, está determinado por las características de la radiación incidente y las de la materia con la que interactúa. Es decir, si se utilizara una fuente de radiación conocida, se conociera la interacción radiación-materia y se analizara la radiación resultante, sería posible conocer algunas de las características de la muestra, donde dependiendo de las características que se desearan conocer, habría que elegir la fuente de radiación.

En el caso de las suspensiones coloidales, por el tamaño de las partículas brownianas y los tiempos en los que ocurren los fenómenos, uno de los fenómenos ópticos más utilizados para su estudio es la dispersión de luz. Para detectar y analizar la luz dispersada, existen varios montajes experimentales, para este trabajo se empleó un arreglo consistente con la aproximación de campo lejano (la distancia entre la muestra y el detector es mucho mayor que el volumen de dispersión) y se implementó control de polarización a la entrada y a la salida del sistema.

1.1.1 Descripción general de las suspensiones coloidales

Las suspensiones coloidales han sido objeto de estudio desde mediados del siglo XIX, comenzando por 1828 cuando Robert Brown observó el movimiento irregular de las partículas de polen en el agua y posteriormente en 1861 cuando Thomas Graham identificó el estado coloidal. Los estudios sobre las suspensiones coloidales abundan por su diversidad y por su semejanza termodinámica con los fluidos moleculares, es decir, todos aquellos conformados únicamente por unidades moleculares. [4]

Las suspensiones coloidales se conforman fundamentalmente de dos componentes básicos: el solvente y las partículas coloidales. El solvente está constituido por elementos tan pequeños y con espacios intermoleculares tan pequeños que se puede considerar como un medio continuo en el que están suspendidas las partículas coloidales. Los radios de las partículas coloidales son del orden de nanómetros hasta del orden de micras [4, 5, 6].

Aunque no hay un valor bien definido para el tamaño de las partículas coloidales, en lo que hay consenso es que el límite inferior debe de ser lo suficientemente grande para que la partícula coloidal sea mucho mayor que las partículas del solvente y el límite superior sea lo suficientemente pequeño como para que domine el movimiento Browniano de las partículas sobre la influencia de cualquier otro campo externo sobre éstas, como la gravedad (sedimentación) [4,5].

Otra firma de las suspensiones coloidales es que sus tiempos característicos son extremadamente grandes comparados con las interacciones termodinámicas que ocurren entre las partículas brownianas y las moléculas del solvente. Por decir, el tiempo de relajación de las suspensiones coloidales donde τ_o es el tiempo que le toma a la partícula coloidal difundirse su propio radio, en nuestro caso

$$\tau_o \approx \frac{r^2}{D_s} \sim 10^{-3} s$$
 donde D_s es el coeficiente de difusión a tiempos cortos y r es el radio de la partícula [4].

Aunque los fluidos moleculares y las suspensiones coloidales son termodinámicamente muy similares existen diferencias sustanciales. Una de las diferencias centrales entre estos fluidos es que a diferencia de las moléculas de los fluidos moleculares, el movimiento de las partículas coloidales es azaroso y no se puede describir con ecuaciones diferenciales ordinarias deterministas. Este hecho implica la

necesidad de resolver los sistemas de ecuaciones utilizando métodos estocásticos.

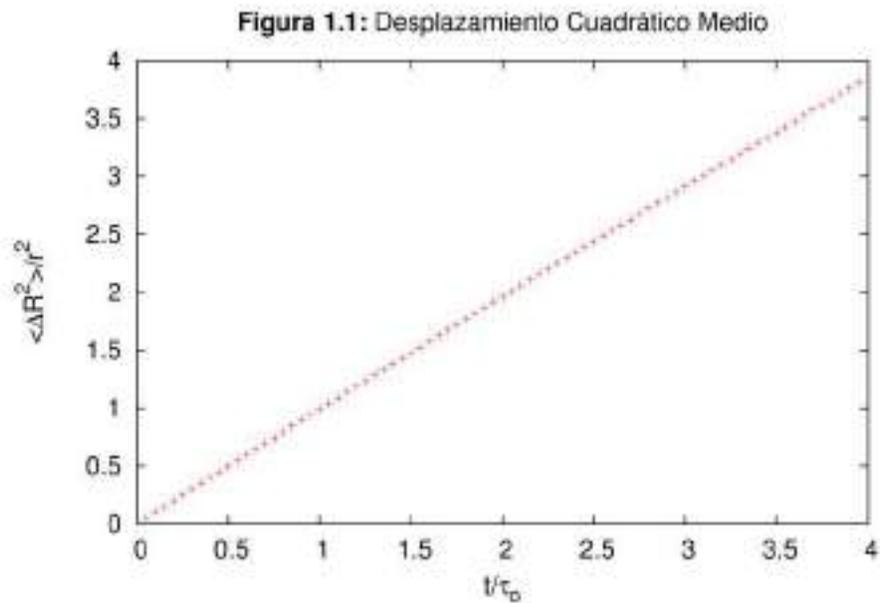


Figura 1.1: Desplazamiento cuadrático medio ($\langle \Delta R^2 \rangle$) de una partícula coloidal esférica de radio r y tiempo de autodifusión libre $\tau_0 = r^2/D_0$, donde D_0 es el coeficiente de difusión libre.

Albert Einstein fue el primero en realizar una descripción cuantitativa del problema, analizándolo de manera estadística [1,2,4]. Einstein encontró que al promediar los desplazamientos de la partícula coloidal en intervalos de tiempo fijos, elevarlos al cuadrado y obtener el promedio se obtenía un comportamiento regular similar al que se puede observar en la figura 1.1. Esta gráfica es una medida de la difusión de la partícula, es decir es una medida de que tanto la partícula se aleja de su posición inicial conforme el tiempo pasa.

En una suspensión coloidal, no hay una sino miles o millones de partículas coloidales interactuando entre sí y con las partículas del solvente en sí. Como el trabajo de Einstein fue hecho para un sistema en equilibrio termodinámico conformado por una partícula coloidal esférica inmersa en un fluido newtoniano, el comportamiento, en general, de los sistemas físicos no es como el que se presenta en la figura 1.1. En nuestro caso, como era de esperarse, el comportamiento encontrado para las partículas coloidales no es una línea recta, sino que es el que se observa en las figuras (1.2a) y (1.2b).

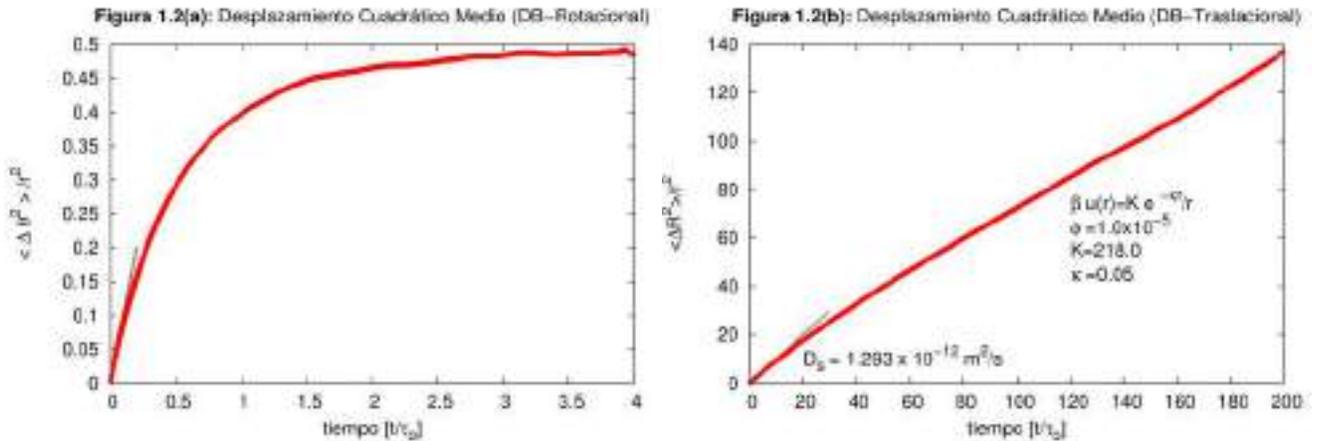


Figura 1.2: (a) Desplazamiento cuadrático medio rotacional ($\langle \Delta \theta^2 \rangle$) de una partícula coloidal de radio r sin interacciones (b) Desplazamiento cuadrático medio traslacional ($\langle \Delta R^2 \rangle$) de una partícula coloidal de radio r bajo la acción de un potencial de interacción tipo Yukawa con amplitud de potencial $K=218$ y con la constante inversa de Debye $\kappa=0.05$.

En las figuras (1.2a) y (1.2b), se pueden observar fundamentalmente tres regímenes de tiempo relevantes. Para tiempos cortos ($\sim 0.2t/\tau_0$ en la figura (a) y $\sim 10t/\tau_0$ en la figura (b)) el desplazamiento cuadrático medio crece de manera lineal con el tiempo, es decir la partícula se difunde libremente. En la figura 1.2b, para tiempos intermedios ($\sim 20t/\tau_0$), la pendiente del desplazamiento cuadrático medio comienza a disminuir a causa de las interacciones entre las partículas coloidales. Por su parte, en la figura 1.2a, para tiempos intermedios ($\sim 0.25t/\tau_0$), la pendiente del desplazamiento cuadrático medio disminuye debido a que la punta del vector director está constraído a la superficie de una esfera, tal como se verá en el Capítulo II.

1.2 Descripción del fenómeno de dispersión de luz por suspensiones coloidales

Si se hace incidir un haz monocromático de luz visible ($\lambda=488\text{nm}$) sobre una suspensión coloidal muy diluida de partículas de $\sim 170\text{nm}$ de radio, como el diámetro de las partículas coloidales es del orden de la longitud de onda habrá interacciones entre la luz y las partículas como la reflexión, refracción y la dispersión. En nuestro caso, el fenómeno de interés es la dispersión de la luz, producida por la interacción con las partículas brownianas en el volumen de dispersión. Como se observa en la figura 1.3, la dispersión de la luz depende de la distribución de las partículas coloidales.

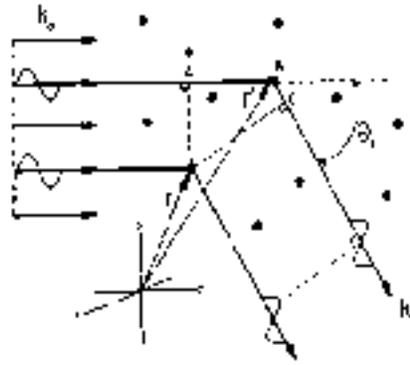


Figura 1.3: Esquema de dispersión de luz por un conjunto de partículas brownianas, donde k_0 es el vector de onda del haz incidente y k_s el vector de onda del haz dispersado. Figura obtenida de [5]

En la figura 1.3 se observa que cuando se hace incidir un haz de luz, en este caso coherente, con longitud de onda λ sobre una suspensión de partículas coloidales de diámetro d ($\lambda \sim d$), por la interacción del haz con las partículas éste se dispersa. Como los haces que inciden sobre diferentes partículas recorren distancias diferentes dependiendo de la posición de las partículas con las que interactuaron, de modo que existe un desfase entre los haces que llegan al detector. El desfase producirá interferencia constructiva y destructiva, es decir, se observará una variación de la intensidad de la luz a la salida de la muestra. Ya que la variación de la intensidad es resultado del desfase, la variación de la intensidad de la luz a la salida es una manifestación de las posiciones de las partículas. [5]

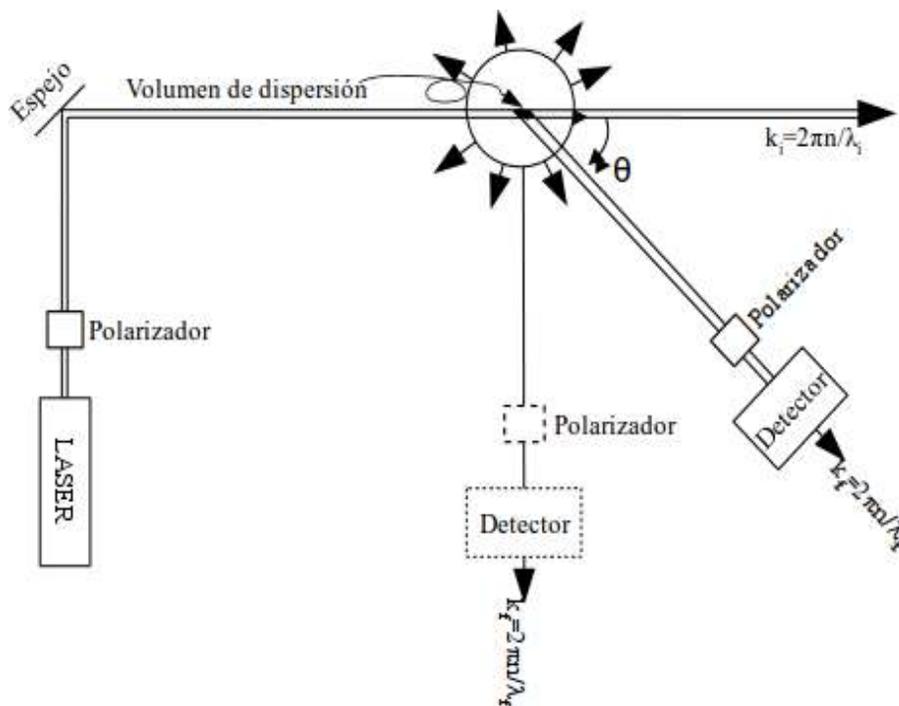


Figura 1.4: Esquema del montaje experimental para hacer Dispersión Dinámica de Luz Depolarizada (DDLS)

Ahora, como las partículas se encuentran en constante movimiento, las trayectorias de los haces, los desfases y por tanto la intensidad de la luz cambiarán en el tiempo. En otras palabras la evolución temporal de la intensidad de la luz dispersada está relacionada con el movimiento de las partículas coloidales. Con el propósito de estudiar el movimiento de las partículas utilizando la dispersión de luz, se han desarrollado varias técnicas experimentales para estudiar este fenómeno.

En la figura 1.4, se observa el montaje experimental para hacer DDLS, una de las técnicas experimentales más utilizadas para caracterizar suspensiones coloidales. Como se observa en esta figura, se analiza la luz dispersada sobre un plano y se tiene control de la polarización de la luz antes y después de que la muestra disperse el haz. En nuestro caso, esta configuración es ventajosa, ya que las partículas brownianas utilizadas tienen un cristal líquido en su interior por lo que dependiendo de la dirección del vector director es como responden a la polarización de la luz que incide sobre ellas.

Como las partículas están rotando, en general, el vector director de una partícula a dos tiempos distintos será distinto, i.e. sean $\hat{u}_i(t_1)$ y $\hat{u}_i(t_2)$ los vectores directores de la i -ésima partícula a los tiempos t_1 y t_2 con $t_1 \neq t_2$, entonces en general se tendrá que $\hat{u}_i(t_1) \neq \hat{u}_i(t_2)$. Además como las partículas tienen una dirección preferencial al paso de la luz con cierta polarización la rotación de las partículas produce una variación en la polarización de la luz dispersada. Por último como se es selectivo en la polarización que se estudia a la salida la variación de la polarización termina reflejándose en variaciones de la intensidad de la luz dispersada. Es decir, a partir de estudiar la evolución temporal de la intensidad de la luz dispersada es posible conocer tanto el comportamiento rotacional como traslacional de las partículas.

La información del movimiento de las partículas no se encuentra explícita en la evolución de la intensidad de la luz dispersada. Para obtener la información referente a la posición de las partículas coloidales y su orientación es necesario recurrir a modelos que permitan extraer la información de interés a partir de la variación de intensidades de luz. Para analizar la información obtenida en nuestro caso se sigue el esquema planteado en la referencia [7].

Suponiendo que la luz incidente es una onda electromagnética plana se tiene que

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{n}_i E_o e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} \quad (1.1)$$

de longitud de onda λ , frecuencia ω_i , polarización n_i , amplitud E_o y vector de onda $\vec{k}_i = \left(\frac{\omega_i}{c}\right) \hat{k}_i$, con \hat{k}_i el vector unitario en dirección de la propagación del haz incidente.

Cuando la radiación electromagnética incide sobre la materia, interactúa con las cargas de ésta y las acelera. Como las cargas aceleradas radian, se produce un nuevo campo electromagnético $\vec{E}_i(\vec{r}, t)$ resultado de la superposición de la radiación de todas las cargas en el volumen de dispersión y el campo de radiación incidente. Es en éste nuevo campo de radiación en el que se encuentra de manera implícita las características del sistema. Para conocer la relación entre el haz de luz dispersado y el sistema se hace uso de lo que se conoce como función de correlación la cuál se analiza en detalle en el apéndice 6.3.

Para estudiar la relación que existe entre el campo dispersado y el campo incidente definimos las funciones de autocorrelación

$$g^{(1)}(k, t) \equiv \langle \vec{E}^*(k, 0) \vec{E}(k, t) \rangle \quad (1.2)$$

$$g^{(2)}(k, t) \equiv \langle |E(k, 0)|^2 |E(k, t)|^2 \rangle \quad (1.3)$$

donde $\vec{E}(k, 0)$ es el campo incidente y $\vec{E}(k, t)$ el campo dispersado

Una suspensión coloidal consiste de dos fases distinguibles: partículas coloidales y el medio en el que las partículas antes mencionadas están disueltas. Para simplificar el problema suele tomarse el medio como un continuo fundamentalmente por dos razones: (a) la polarizabilidad de las macromoléculas es mucho mayor que la de las moléculas del solvente y como (b) las macromoléculas se mueven mucho más lento que las moléculas del solvente. Luego de (a) se puede concluir que las macromoléculas dispersarán mucho más la luz que las moléculas del solvente, por lo que la contribución a la dispersión de éstas últimas se puede despreciar. Adicionalmente de (b) se tiene que las oscilaciones en la

intensidad del campo dispersado serán más lentas para el caso de las macromoléculas, por lo que por la precisión temporal de los instrumentos éstas serán detectadas con mayor facilidad y las fluctuaciones del solvente serán temporalmente invisibles.

De lo anterior se tiene que las únicas partículas que contribuyen a la dispersión son las partículas coloidales que se encuentran en el volumen de dispersión, de modo que el campo dispersado puede expresarse como:

$$E(k, t) = \sum_{j=1}^N b_j e^{i[k \cdot r_j(t)]} \quad (1.4)$$

$$\text{con } b_j \equiv \begin{cases} 0 & \text{si la partícula no está en el volumen de dispersión} \\ 1 & \text{si la partícula está en el volumen de dispersión} \end{cases} \quad (1.5a)$$

$$\text{y con } \sum_{j=1}^N b_j(t) = N(t) \quad (1.5b)$$

donde $N(t)$ es el número de partículas en el volumen de dispersión al tiempo t .
Reescribiendo (1.3) en términos de (1.4) tenemos

$$g^{(2)}(k, t) = \left\langle \sum_{s, l, m, n} b_s(0) b_l(0) b_m(t) b_n(t) e^{i\vec{k} \cdot [r_s(0) - r_l(0) + r_m(t) - r_n(t)]} \right\rangle$$

donde se tomó $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$.

Como $e^{i(k \cdot [r_j(t) - r_j(0)])}$ depende del desplazamiento $[r_j(t) - r_j(0)]$ se espera que tenga las mismas propiedades estadísticas, independientemente del número de partículas en el volumen de dispersión, i.e. es estadísticamente independiente de $b_j(0)$. Donde el hecho de que dos variables $x(t)$, $y(t')$ son estadísticamente independientes implica que $\langle x(t) y(t') \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$.

Separando la suma, usando linealidad del valor medio, usando el hecho de que $e^{i(k \cdot [r_j(t) - r_j(0)])}$ y $b_j(0)$ son estadísticamente independientes y como $\langle e^{iq \cdot r_j(t)} \rangle \propto \delta(q) = 0$ para $q \neq 0$, para $i \neq l$

$\langle e^{iq \cdot r_j(0)} e^{iq \cdot r_i(t)} \rangle = 0$ se tiene que:

$$g^{(2)}(k, t) = \left\langle \sum_{\substack{s=l=1, \\ m=n=1}}^N b_s^2(0) b_m^2(t) \right\rangle + \left\langle \sum_{\substack{s \neq l=1, \\ m \neq n=1}}^N b_s(0) b_l(0) b_m(t) b_n(t) \left| e^{i\vec{k} \cdot [\vec{r}_m(t) - \vec{r}_l(0)]} \right|^2 \right\rangle$$

Como la escala de tiempo de variación de $b_j(0)b_j(t)$ es mucho menor que la de $e^{i\vec{k} \cdot [\vec{r}_j(0) - \vec{r}_j(t)]}$, se puede decir que $b_j(0)b_j(t) = b_j(0)b_j(0) = b_j^2(0)$ y además como se promedia sobre el ensemble, la cantidad $\langle e^{i\vec{k} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]} \rangle$ es igual para todas las partículas, por lo que es independiente de la suma.

Haciendo uso de (1.5b) se tiene:

$$g^{(2)}(k, t) = \langle N(0)N(t) \rangle + \langle N(0)[N(0) - 1] \rangle \left| e^{i\vec{k} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]} \right|^2$$

como el sistema se encuentra en equilibrio por lo que su densidad es constante $N(0) \approx N(t)$ y además como $N \gg 1$ se puede aproximar $N - 1 \approx N$

$$g^{(2)}(k, t) \approx \langle N^2 \rangle \left| 1 + e^{i\vec{k} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]} \right|^2 \quad (1.6a)$$

Introduciendo (1.4) en (1.2)

$$g^{(1)}(k, t) = \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^N b_j(0) b_n(t) e^{i\vec{k} \cdot [\vec{r}_j(0) - \vec{r}_n(t)]} \right\rangle$$

De manera similar es posible mostrar que:

$$g^{(1)}(q, t) = \langle N \rangle \langle e^{i\vec{k} \cdot [\vec{r}_j(0) - \vec{r}_j(t)]} \rangle = \langle N \rangle F_s(q, t) \quad (1.7)$$

Reescribiendo (1.6a) en términos de (1.7) se tiene

$$g^{(2)}(k, t) = \langle N \rangle^2 + |g^{(1)}(k, t)|^2 = |g^{(1)}(k, 0)|^2 + |g^{(1)}(k, t)|^2 \quad (1.6b)$$

donde

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_j(t)]} \rangle \quad (1.8)$$

es conocida como la función de autodifusión intermedia que está relacionada con la distribución de probabilidad de que la partícula se desplace una distancia \mathbf{R} en un tiempo t . Calculando la transformada inversa de Fourier de (1.8) se obtiene

$$F_s^*(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} F_s(\mathbf{q}, t) \quad (1.9)$$

de (1.8) obtenemos

$$F_s^*(\mathbf{R}, t) = \langle \delta(\mathbf{R} - [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]) \rangle$$

Usando las propiedades de la delta, observamos que la ecuación (1.9) es cero cuando la partícula se aleja de una vecindad cercana a \mathbf{R} de modo que es la probabilidad de que la partícula j se desplace una vecindad d^3R del punto \mathbf{R} en un tiempo t .

Para determinar el valor de esta función se utiliza el modelo de difusión simple el cuál es apropiado para describir sistemas diluidos, además como $\Delta r_j(0) = 0$ tenemos que

$$F_s^*(\mathbf{k}, 0) = \langle \delta(\mathbf{R}) \rangle = \delta(\mathbf{R})$$

de la definición de la función de autodifusión intermedia se tiene que $F_s(\mathbf{q}, 0) = 1$ y de (1.9) se observa que $F_s^*(\mathbf{R}, t)$ es la probabilidad de encontrar a la partícula en una vecindad d^3R del origen ($\mathbf{R}, t=0$), i.e. la partícula se difundirá en una vecindad d^3R con una probabilidad $F_s^*(\mathbf{R}, t)$ en un tiempo t , por lo que ésta es solución a la ecuación de difusión [7].

$$\frac{\partial}{\partial t} F_s^*(\mathbf{R}, t) = D \nabla^2 F_s^*(\mathbf{R}, t)$$

Luego usando la transformada de Fourier de esta función y considerando el hecho de que las

coordenadas espaciales y temporales son independientes se tiene que

$$\frac{\partial}{\partial t} F_s(\mathbf{k}, t) = -k^2 D F_s(\mathbf{k}, t)$$

resolviendo esta ecuación sujeta a las condiciones iniciales de $F_s(\mathbf{R}, t) = 1$

$$F_s(\mathbf{k}, t) = e^{-k^2 D t} \quad (1.10)$$

Usando (1.10) en (1.7) obtenemos finalmente que

$$g^{(1)}(k, t) = \langle N \rangle e^{-k^2 D t}$$

Luego de (1.6b) se tiene

$$g^{(2)} = \langle N \rangle^2 + \langle N \rangle^2 e^{-2k^2 D t}$$

de aquí normalizando tenemos que

$$\hat{g}^{(1)}(k, t) = \frac{\langle \vec{E}^*(k, 0) E(k, t) \rangle}{\langle |\vec{E}(k, 0)|^2 \rangle} = \frac{\langle N \rangle e^{-k^2 D t}}{\langle N \rangle} = e^{-k^2 D t} \quad (1.11)$$

Por lo que

$$\hat{g}^{(2)}(k, t) = 1 + e^{-2k^2 D t} = 1 + |\hat{g}^{(1)}(k, t)|^2 \quad (1.12a)$$

conocida como la relación de Sigert [7]. Esta relación es sumamente importante porque relaciona la función de correlación de campos, usada en la teoría, con la función de correlación de intensidades, determinada experimentalmente.

1.3 Sistema físico, suspensión de partículas anisotrópicas

El sistema utilizado en este trabajo consiste en una suspensión coloidal acuosa de partículas coloidales esféricas con anisotropía óptica de 176 nm de radio, las cuáles fueron hechas siguiendo un protocolo básico que consiste básicamente en disolver 0.2 mg del monómero RM257 (Merck) y 0.1 mg del fotoiniciador Darocur 1173 (Ciba) en 20 gr de etanol a 50 °C. Esta mezcla es inyectada (abruptamente en el bulto o por goteo en la interfase) en una mezcla de etanol y agua a 80 °C, produciéndose una suspensión polidispersa de gotas conteniendo cristal liquido. El fotoiniciador es activado por irradiación UV, la cual polimeriza el monómero, rigidizando el orden nemático interno en las gotas (como se observa en la imagen 1.1).

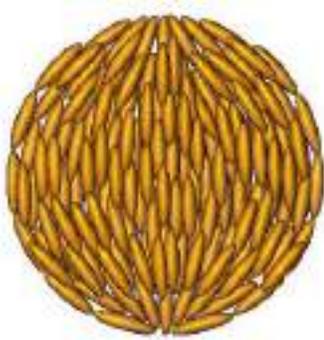


Imagen 1.1: Modelo de partícula ópticamente anisotrópica. Imagen tomada de [8]

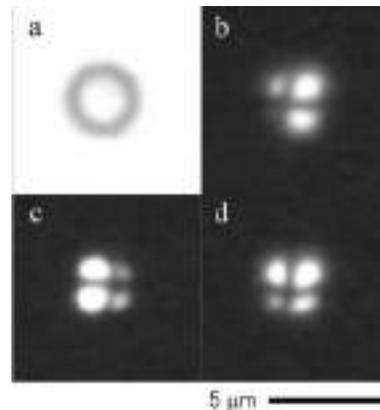


Imagen 1.2: En (a) con polarizadores paralelos, en (b)-(d) cuatro imágenes en intervalos de 4 segundos ante polarizadores cruzados. Imagen obtenida de [8]

Una de las firmas de la anisotropía óptica de las partículas se puede observar en la imagen 1.2 de microscopía óptica. Ésta fue obtenida con un microscopio óptico utilizando polarizadores lineales en dos arreglos: paralelos (a) y cruzados (b)(c)(d). Si las partículas fueran ópticamente isotrópicas en las imágenes 1.2(b), 1.2(c) y 1.2(d) se observaría un cuadro negro. La rotación de éstas partículas también se hace evidente en estas imágenes puesto que son distintas para una misma partícula en tiempos distintos y la variación de una imagen a la otra se da de manera continua.

La imagen 1.1 es únicamente un modelo de la configuración que pueda adoptar el cristal líquido en la partícula. En éste trabajo no es de interés averiguar si es éste o no el modelo adecuado ya que esta tarea es importante por sí misma.

La solución obtenida del procedimiento anterior se deja reposar por algunos días o meses para permitir que por gravedad haya una segregación de tamaños en la solución. Al momento de extraer la solución para la medición, se toma toda la muestra de la misma sección del recipiente de sedimentado de modo que las partículas utilizadas para las mediciones tienen una polidispersidad de tamaños pequeña (~16%).

La suspensión de partículas antes descrita genera la solución concentrada a partir de la cuál se diluye en agua ultrapura para evitar la dispersión múltiple y hacer consistente las observaciones con la hipótesis de dispersión simple.

1.4 Descripción de la técnica experimental

Las mediciones realizadas fueron hechas utilizando el equipo de dispersión de luz del laboratorio de Fluidos complejos del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, el cual cuenta con (a) un goniómetro (Brookhaven), (b) un láser de $\lambda=488\text{nm}$ con control de potencia (máximo 0.75W), (c) fotodetectores (ALV/SO-SIPD), (d) un correlador (ALV6010/160) y (e) polarizadores Glan-Thompson. Además de los elementos básicos para generar y estudiar la dispersión se utilizaron dispositivos ópticos para reorientar el haz, filtrarlo y enfocararlo en las zonas deseadas: (f) objetivos de microscopio, (g) una fibra óptica, (h) espejos e (i) iris.

En la siguiente imagen se puede ver una vista general del montaje experimental

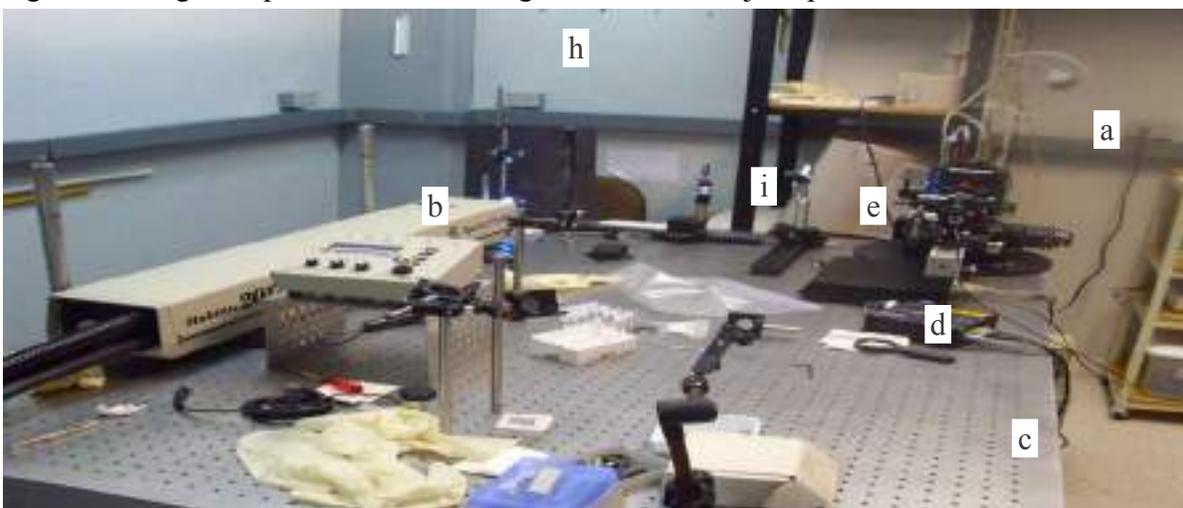


Imagen 1.3: Vista general del montaje para dispersión de luz utilizado. Fotografía tomada en el laboratorio de Fluidos Complejos de la UASLP

En la imagen 1.4 se puede observar la primera parte del montaje experimental

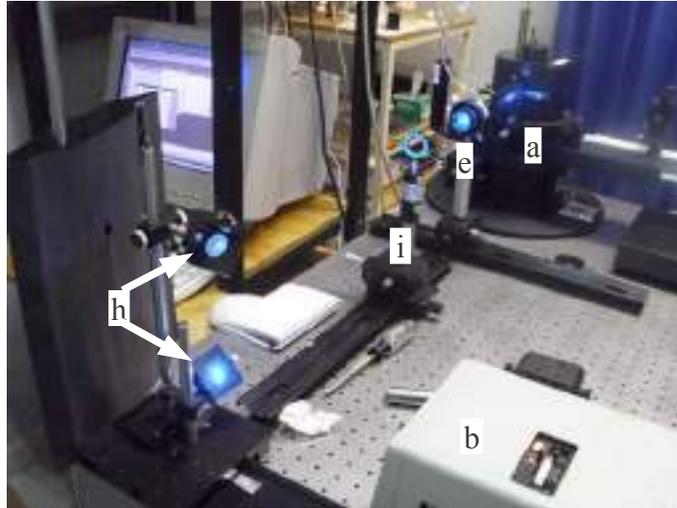


Imagen 1.4: En esta fotografía se puede observar la parte del arreglo óptico donde se orienta y se polariza el haz para hacerlo incidir sobre la muestra. Fotografía tomada en el laboratorio de Fluidos Complejos de la UASLP

y en la imagen 1.5 se puede observar la parte final del arreglo óptico.

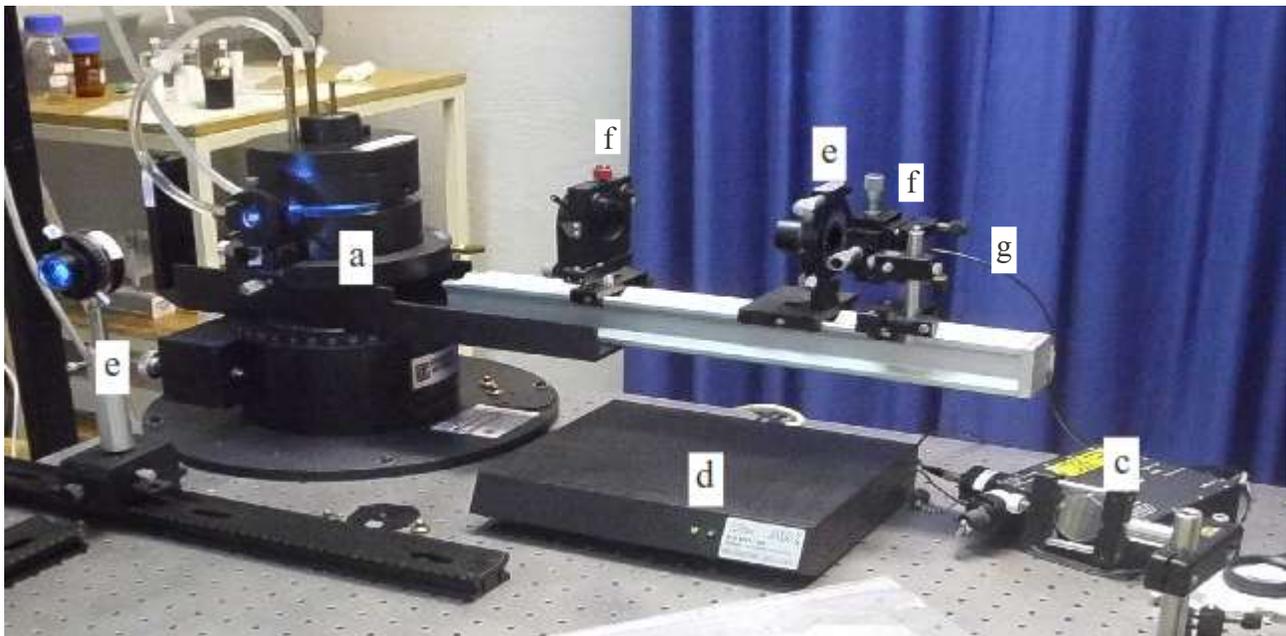


Imagen 1.5: En esta fotografía se puede ver la parte del arreglo óptico donde se detecta la luz dispersada por la muestra. Fotografía tomada en el laboratorio de Fluidos Complejos de la UASLP

En la imagen 1.5 se observa la parte final del arreglo de dispersión. En la imagen 1.6 se observa la trayectoria del haz principal atravesando el Decalín e incidiendo sobre la muestra (en el centro), la cuál dispersa la luz.



Imagen 1.6: En esta fotografía se puede ver el interior del goniómetro, donde se ve la trayectoria del haz a través del Decalín y siendo dispersado por la muestra justo en el centro. Fotografía tomada en el laboratorio de Fluidos Complejos de la UASLP

En la imagen 1.5 se aprecia que la distancia entre el goniómetro (a) y el objetivo de microscopio (f) que enfoca la señal a la fibra óptica (g) es aproximadamente el doble del diámetro del goniómetro (a). Por su parte en la imagen 1.5 se observa que el volumen de la muestra es mucho más pequeño que el goniómetro. Por tanto el volumen de la muestra, y cuanto más el volumen de dispersión, es mucho más pequeño que la distancia que existe entre el goniómetro y la fibra óptica (que lleva al detector), i.e. para este arreglo experimental es adecuado hacer la aproximación de campo lejano.

En nuestro caso se empleó el montaje experimental en dos configuraciones de polarización VV y VH, es decir el primer polarizador se fijó en dirección vertical V, perpendicular al plano de dispersión, y el polarizador que recibía el haz dispersado se utilizó en dos configuraciones: V perpendicular al plano de dispersión y H paralelo al plano de dispersión pero perpendicular al haz dispersado.

Aunque el arreglo de dispersión óptica permite hacer un barrido angular desde aproximadamente 15° hasta aproximadamente 150° , se eligió el intervalo angular de 30° a 90° y se midió cada 5° . Esto se hizo fundamentalmente por dos razones: porque la información de interés se obtiene de una extrapolación a bajos ángulos y además porque la intensidad de luz captada por el detector para ángulos grandes es baja comparada con ángulos pequeños. De modo que para optimizar el tiempo de observación se monitoreó un intervalo angular más reducido, el de mayor interés, y se hizo un muestreo

más fino en este intervalo.

Como la estadística del correlador depende de la intensidad de la luz dispersada, la disminución de la estadística se hace más evidente para el arreglo VH a ángulos grandes, ya que a la máxima potencia del láser (0.75 Watts), la intensidad detectada era apenas la suficiente para definir la función de correlación. Para compensar las deficiencias de estadística por intensidades bajas, es necesario hacer mediciones experimentales que duren más tiempo o bien hacer más repeticiones de la medición para promediar sobre ella. Luego como para ángulos grandes la información extraíble de estos es temporalmente más costosa y menos útil que la de ángulos pequeños, se hizo un barrido angular en un intervalo más reducido que las posibilidades del arreglo pero con una separación angular de 5°.

1.5 Arreglos de polarización VV y VH

La información que se obtiene del experimento a un ángulo fijo es el comportamiento temporal de la función $g^{(2)}(k, t)$ de la cuál puede obtenerse la $\hat{g}^{(1)}(k, t)$ de la relación de Sigert

$$\hat{g}^{(2)}(k, t) = 1 + b |\hat{g}^{(1)}(k, t)|^2 \quad (1.12b)$$

Nótese que en este caso la ecuación (1.12b) difiere de la ecuación (1.12a) por una constante la cuál es resultado del experimento. En la teoría la constante b es igual a uno pero en general en el experimento esta constante no lo es, y la diferencia que existe entre ésta y la unidad puede usarse como un parámetro para evaluar la calidad del montaje experimental y la alineación [9].

En el sistema que se analiza en este trabajo las partículas presentan anisotropía óptica, es decir, presentan una dirección preferencial a la propagación de la luz. Esta característica de las partículas hace posible diferenciar la orientación de las partículas. En óptica, para indicar la dirección preferencial de propagación de la luz se utiliza un vector director, el cual se utilizará para indicar la orientación de las partículas esféricas en la suspensión.

Debido a que las partículas son ópticamente anisotrópicas la luz emitida por las partículas depende de

la orientación de estas con respecto a la polarización de la luz que se les hace incidir, es decir, la luz detectada tendrá que ver también con la orientación de éstas. En otras palabras el tensor de polarización de las partículas tiene componentes fuera de la diagonal y en general el momento dipolar inducido sobre cada una de las partículas por el campo de radiación será:

$$\mu_{\beta}^j = \alpha_{\beta\gamma}^j E_{\gamma}^j \quad (1.13)$$

donde $\alpha_{\beta\gamma}^j = \mathbf{n}_{\beta} \cdot \mathbf{a}^j \cdot \mathbf{n}_{\gamma}$ es la componente del tensor de polarización \mathbf{a}^j en la dirección de \mathbf{n}_{β} y \mathbf{n}_{γ} , es decir, en la dirección de la polarización de la luz incidente sobre el volumen de dispersión (\mathbf{n}_i) y la polarización del haz dispersado (\mathbf{n}_r). (Ver apéndice [6.4](#))

Si se hace incidir un haz de luz monocromático, coherente y con polarización específica sobre una suspensión coloidal de partículas ópticamente anisotrópicas, entonces la información de la posición de los centros de masa se encontrará implícita en el desfase del haz y la información de la orientación de las partículas se encontrará implícita en la polarización de la luz dispersada.

Dada esta situación suele implementarse control de polarización a los arreglos para dispersión óptica con polarizadores lineales los cuáles se pueden acomodar en diferentes configuraciones dependiendo del sistema y de la información que se quiera extraer de éste. En nuestro caso, el arreglo de dispersión empleado es sobre un plano, definido por el haz incidente y por el haz dispersado estudiado, y los polarizadores lineales se usaron en dos configuraciones VV y VH. Haciendo esto explícito en la ecuación (1.4) se tiene

$$g_{VV}^{(1)}(k, t) \equiv \langle \vec{E}_{VV}^*(k, 0) \vec{E}_{VV}(k, t) \rangle \quad (1.14a)$$

$$g_{VH}^{(1)}(k, t) \equiv \langle \vec{E}_{VH}^*(k, 0) \vec{E}_{VH}(k, t) \rangle \quad (1.14b)$$

En nuestro caso, la anisotropía que presentan las partículas es puramente óptica, además como la suspensión se encuentra tan diluida que aunque son esferas cargadas la posición del centro de masa de las partículas y la orientación de éstas se pueden suponer como dos variables estadísticamente

independientes de donde se obtienen las ecuaciones (1.15a) y (1.15b). Ver detalle en anexo [6.4](#)

$$g_{VV}^{(1)}(k, t) = A f_T(k, t) \quad (1.15a)$$

$$g_{VH}^{(1)}(k, t) = B f_R(t) f_T(k, t) \quad (1.15b)$$

donde

$$f_R = e^{-6\Theta t}, \quad f_T(t) = e^{-k^2 D t}$$

Entonces, la correlación de campos en el arreglo VV viene dada como:

$$g_{VV}^{(1)}(k, t) = A e^{-k^2 D t} \equiv A e^{-\Gamma_1 t} \quad (1.16a)$$

Por otro lado para el arreglo de polarización VH:

$$g_{VH}^{(1)}(k, t) = B e^{-(k^2 D + 6\Theta)t} \equiv B e^{-\Gamma_2 t} \quad (1.16b)$$

donde $\Gamma_1 \equiv k^2 D_s$, $\Gamma_2 \equiv k^2 D_s + 6\Theta$, $A = \eta \alpha^2$ y $B = \frac{1}{15} \langle N \rangle \beta^2$

Las ecuaciones (1.16a) y (1.16b) son aplicables a la dispersión de soluciones que cumplen con cada una de las siguientes condiciones: soluciones muy diluidas de partículas que presentan anisotropía óptica cilíndrica o bien consistente con la imagen 1.1, sistemas donde el movimiento del centro de masa es independiente del movimiento rotacional de las partículas y además que la difusión rotacional de las partículas puede ser descrita por la ecuación de difusión de Debye [7].

De aquí si en el experimento de dispersión se determina la correlación de intensidades, mediante las ecuaciones (1.16a) y (1.16b) se pueden encontrar los coeficientes de difusión traslacional y rotacional. Como $\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_o$, (donde \vec{k}_f y \vec{k}_o son los vectores de onda del haz incidente y del haz dispersado detectado) si se grafica Γ Vs k^2 se obtendrá una recta con pendiente D_s (coeficiente de difusión

traslacional a tiempos cortos) y corte en el eje de las ordenadas en 6Θ (seis veces el coeficiente de difusión rotacional).

Ahora de las ecuaciones (6.14a) y (6.14b) para $t=0$ se tiene que

$$I_{iso} = I_{VV} = \langle N \rangle \alpha^2$$

$$I_{VH} = \langle N \rangle \frac{1}{15} \beta^2$$

de aquí, dividiendo I_{VH}/I_{VV} se obtiene

$$\frac{I_{VH}}{I_{VV}} = \frac{1}{15} \frac{\beta^2}{\alpha^2} = \frac{3}{5} \left[\frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}} \right]^2 \quad (1.17)$$

La ecuación (1.17) es una medida de la anisotropía de las partículas coloidales de la suspensión de estudio. De esta expresión se ve que cuanto más anisotrópica es una partícula, más relevante es la medición de la intensidad con el arreglo de polarización VH con respecto al arreglo de polarización VV.

Los coeficientes de difusión translacional y rotacional sirven para obtener propiedades de las suspensiones coloidales, por ejemplo, a partir del coeficiente de difusión translacional para tiempos cortos se puede estimar el radio de las partículas coloidales esféricas haciendo uso de la teoría de difusión de Stokes-Einstein [1].

Haciendo uso de esta teoría, se tiene que el coeficiente de difusión a tiempos cortos es:

$$D_s = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (1.18)$$

luego si se conocen la temperatura a la que se encuentra la suspensión coloidal, la viscosidad del medio y conocido el coeficiente de difusión traslacional a tiempos cortos se tiene

$$r = \frac{KT}{6 D_s \pi \eta}$$

donde r es el radio de las partículas coloidales.

O bien, de manera similar, el coeficiente de difusión rotacional a tiempos cortos es [7]

$$\Theta = \frac{kT}{\pi \eta d^3} \quad (1.19)$$

por lo que el radio de la partícula en este caso se expresa como

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{kT}{\Theta \pi \eta} \right)^{1/3}$$

O bien dividiendo el coeficiente de difusión traslacional entre el coeficiente de difusión rotacional se tiene que

$$r = \sqrt{\frac{3D_s}{4\Theta}} \quad (1.20)$$

De la información adquirida a partir de los experimentos de dispersión en los arreglos de polarización VV y VH se obtienen los coeficientes de difusión traslacional y rotacional de las partículas coloidales.

1.6 Condiciones y Resultados

Para estimar a partir de las mediciones con DDLS los coeficientes de difusión rotacional y traslacional de las partículas es necesario tener como conocimiento previo características del sistema como por ejemplo el radio de las partículas. Para esto se hizo una medición con el dispersor a 90° con el arreglo de polarización en la configuración VV a partir del cual se obtuvo la evolución temporal de la intensidad de luz dispersada (figura 1.5).

Figura 1.5: Evolución temporal de la intensidad de luz dispersada

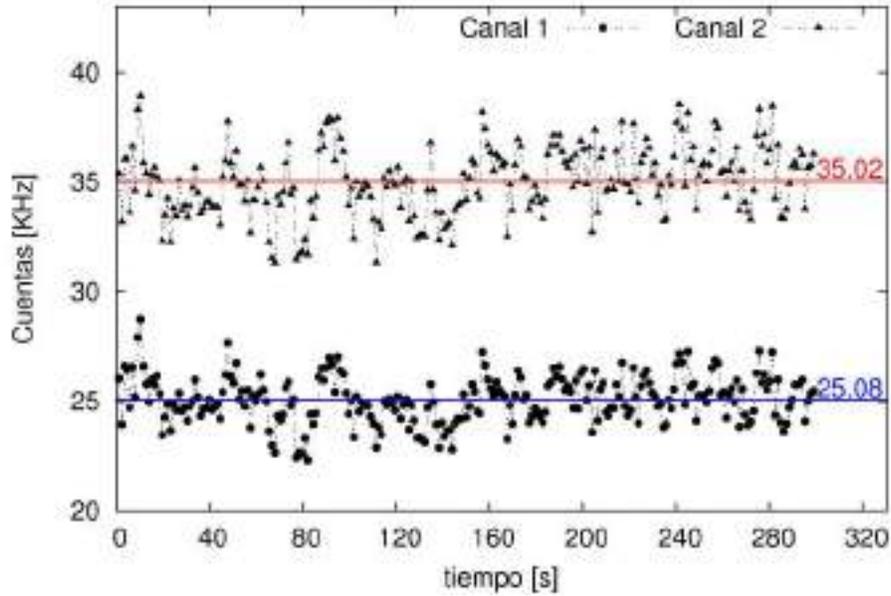


Figura 1.5: En esta figura se ve un ejemplo de las lecturas de la intensidad por unidad de tiempo para obtener la distribución de tamaños de las partículas coloidales.

En la fig. 1.5 se observa que el número de cuentas por segundo oscila alrededor de un valor medio durante todo el tiempo de observación. A partir de la figura 1.5 el correlador genera la correlación temporal de las intensidades medidas y genera los datos de la figura 1.6.

Figura 1.6: Correlación de intensidades

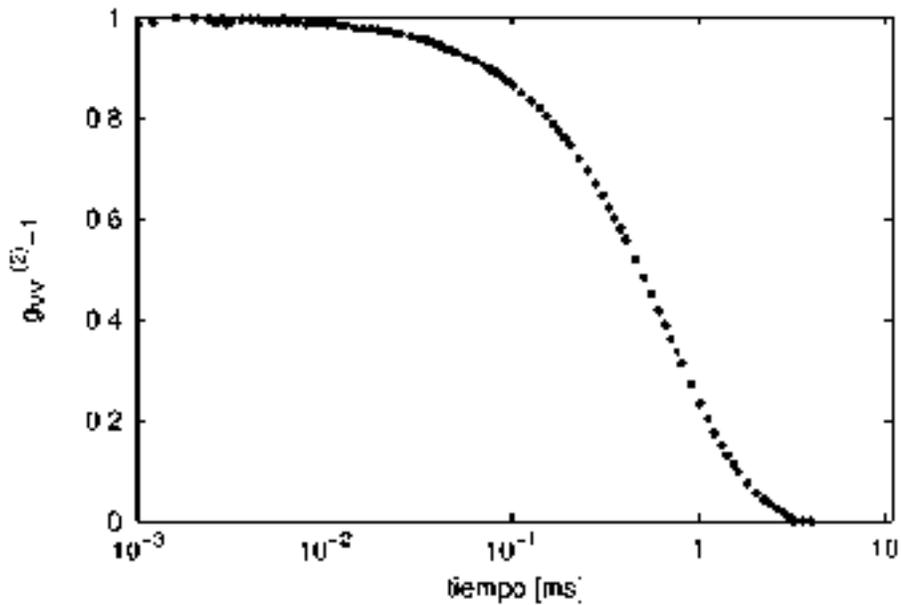


Figura 1.6: Correlación de intensidades a 90° .

De la referencia [10], se tiene que para obtener la distribución de tamaños de las partículas coloidales (figura 1.7) a partir de la función de correlación de intensidades (figura 1.6) es necesario hacer un proceso de deconvolución. Es decir, a partir de la función de correlación de campos se obtiene la función de distribución de la razón de decaimiento resolviendo numéricamente la siguiente ecuación:

$$g^{(1)}(t) = \int_{\Gamma_{min}}^{\Gamma_{max}} e^{-\Gamma t} G(\Gamma) d\Gamma$$

donde $G(\Gamma)$ denota la razón de decaimiento de la función de distribución. Finalmente, bajo las hipótesis de esferas duras y sistemas muy diluidos, se usa la ecuación de Stokes-Einstein para a partir de $G(\Gamma)$ construir la función de distribución de tamaños (figura 1.7)

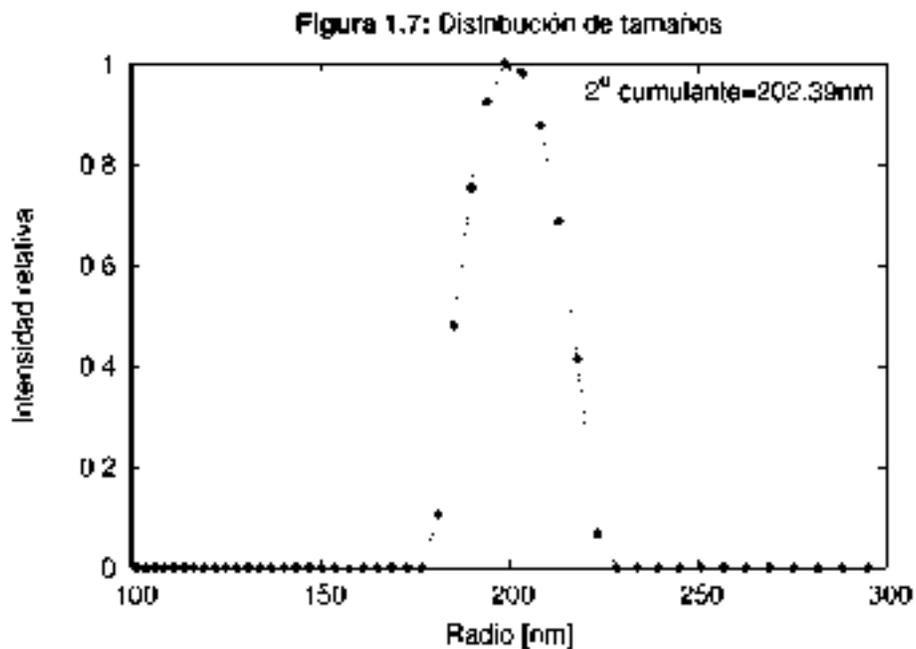


Figura 1.7: Esta gráfica es un ejemplo de una distribución de tamaños para partículas ópticamente anisotrópicas del mismo tipo que el usado en el experimento de dispersión.

En la figura 1.7 se muestra la distribución de tamaños para una muestra de partículas ópticamente anisotrópicas del mismo tipo que las utilizadas en los experimentos de dispersión. De la figura 1.7 se observa que la distribución de tamaños está alrededor de 200nm (máximo en 198.79 nm), además se puede observar que para este caso la polidispersidad de tamaños es muy pequeña (~5%), i.e., la mayor parte de las partículas detectadas tienen un radio cercano a 198nm. Por su parte el radio obtenido para

la misma muestra pero haciendo un desarrollo por cumulantes y tomando el término a segundo orden es de 202.39nm, por lo que difieren en un 1.98%. En nuestro caso el radio de las partículas coloidales, obtenido por el método de cumulantes tomando la aproximación a segundo orden es de 176.02 nm con un P.D.I~16%.

Donde de la referencia [10] se tiene que el análisis de la expansión por cumulantes de la función de correlación es realizado mediante un ajuste a un polinomio de tercer grado de la función $\ln(g_2(t)-1)$. Donde los coeficientes del polinomio son los coeficientes de la expansión por cumulantes de la función de correlación de campos.

$$\ln(g_1(t)) = \ln(A) - \bar{\gamma}t + \frac{\mu_2}{2}t^2 - \frac{\mu_3}{6}t^3 \quad (1.23)$$

de donde se puede calcular el radio hidrodinámico aparente es calculado del ajuste del tiempo desde 1 hasta 3 orden y el ancho de la distribución del radio, así como el índice de polidispersidad son calculados del segundo momento μ_2 del ajuste a 2 y 3 orden de acuerdo a las siguientes fórmulas (Ecuación de Stokes-Einstein):

$$Radio = \frac{kT}{6\pi\eta\Gamma} q^2$$

$$Ancho = \frac{\sqrt{\mu_2}}{\Gamma} Radio$$

$$PDI = \frac{\mu_2}{\Gamma^2}$$

con T la temperatura, PDI el índice de polidispersidad y η el valor de la viscosidad válido para el conjunto de datos del ajuste.

Otro parámetro de gran importancia a determinar para poder evaluar propiedades dinámicas del sistema pero que no se puede obtener con dispersión de luz es la carga de las partículas. Ésta es posible determinarla de manera aproximada a través de lo que se conoce como el potencial zeta, mismo que se midió haciendo uso del Zetámetro ZetaPlus de Brookhaven localizado en el laboratorio de fluidos

complejos del Instituto de Física de la UASLP. De los resultados obtenidos de dicha medición se puede decir que las partículas coloidales están cargadas negativamente y que el potencial zeta es aproximadamente $-34.54\text{mV} \pm 1.04\text{ mV}$.

A partir de éste resultado se puede estimar de manera aproximada la densidad de carga superficial σ_s de las partículas coloidales o bien la constante inversa de Debye [11].

$$\sigma_s = \frac{\epsilon \kappa \psi_s}{4\pi} \approx \frac{\epsilon \kappa \zeta}{4\pi}$$

$$\zeta = \frac{3\eta mu}{2\epsilon}; \kappa a \ll 1 \quad \text{o bien} \quad \zeta = \frac{\eta mu}{\epsilon}; \kappa a \gg 1$$

donde la longitud inversa de Debye está dada por

$$\kappa = \left[\frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \right]^{(1/2)}$$

donde: $Z_i \equiv$ Valencia del electrolito, $e \equiv$ carga elemental (C), $C_i \equiv$ Concentración de iones ($\#/m^3$),
 $n \equiv$ número de iones, $\epsilon_r \equiv$ constante dieléctrica del medio (F/m), $\epsilon_0 \equiv$ permitividad del vacío (F/m)
 $k \equiv$ constante de Boltzmann (J/K), $T \equiv$ temperatura (K), $\kappa^{-1} \equiv$ [longitud]

De la expresión anterior se puede ver que en principio se puede conocer el tamaño exacto de la constante inversa de Debye. Por lo tanto a partir de ésta se puede estimar la densidad de carga superficial desde el valor del potencial Zeta. Sin embargo, en nuestro caso esto no es así, como el agua utilizada tiene iones disueltos desconocidos, en proporciones desconocidas y debido a la falta de instrumentos para cuantificar estas características no es posible determinar de manera exacta la constante inversa de Debye ni la densidad de carga superficial de las partículas coloidales.

Capítulo II. Simulación de suspensiones coloidales

2.1 Introducción

En la actualidad, la simulación por computadora es una herramienta sumamente útil y poderosa que puede ser usada como retroalimentación para la teoría o como una estrategia para comparar y validar modelos con los experimentos. Con esta herramienta, por ejemplo, se pueden simular suspensiones coloidales de millones de partículas con sólo algunos cientos de partículas obteniendo resultados consistentes con los experimentales. Una de las mayores ventajas de modelar millones de partículas con algunos cientos es que es posible simular una suspensión coloidal sencilla en una computadora personal y tener resultados en unas cuantas horas.

Podría decirse que gracias a las computadoras a las que se tiene acceso en el mercado, los simuladores traen consigo un laboratorio con partículas, potenciales de interacción, parámetros, etc. Sin embargo, esto no es del todo cierto los simuladores traen la herramienta para crear el laboratorio, en la computadora crean un mundo virtual donde algunas coordenadas y números representan las partículas, sus cargas, posiciones, etc. Una vez creado el laboratorio donde se trabajará, las partículas, etc., es necesario decirle a las partículas cómo interactuar entre ellas y con sus alrededores, es decir se tiene que definir el modelo de interacción.

El hecho de que en la simulación se requiera utilizar un modelo para que la interacción entre las partículas esté presente es una ventaja y una desventaja a la vez. Si no se tiene idea de la forma de interacción, es un problema, pero si es lo que se quiere probar, basta con introducir el modelo de interacción en una simulación y comparar los resultados con los experimentales. En otras palabras, la simulación por computadora puede ser empleada para validar modelos de interacción entre partículas.

Al igual que hay laboratorios específicos para medir y reproducir ciertas características de los sistemas, en las simulaciones hay códigos (algoritmos) que permiten modelar determinados sistemas de modo que es más sencillo evaluar ciertas propiedades. Es decir, en una misma computadora se pueden “correr” distintos algoritmos y así simular diversos sistemas, evaluando las características de interés.

En éste capítulo se analizarán los requisitos mínimos que se deben cumplir durante la simulación para obtener resultados físicamente aceptables así como la información de entrada que requiere la simulación para realmente describir al sistema de estudio. También se describirán las partes del algoritmo que hacen que éste funcione y las subrutinas con las que se obtienen los desplazamientos cuadráticos medios, propiedades dinámicas con las que se establecerá la comparación con los resultados experimentales del capítulo I.

2.1.1 Algoritmos básicos de simulación en coloides

Con una simulación por computadora es posible reproducir procesos que ocurren tanto a nivel molecular como a nivel cosmológico. Sin embargo estos pertenecen a escalas espaciales y temporales completamente distintas y dichos procesos tienen una naturaleza completamente distinta. Si los sistemas son tan diferentes, entonces debe de haber algo que haga la diferencia explícita en la simulación.

La diferencia entre la simulación de la colisión de dos galaxias y la difusión de una partícula de 100nm en un vaso con agua está en el algoritmo de simulación. El algoritmo es la regla que le indica exactamente cómo proceder a la computadora para reproducir, de acuerdo al modelo, al sistema de estudio. Por esta razón, el tener el algoritmo adecuado para reproducir un modelo juega un papel central en la simulación de sistemas físicos.

Para suspensiones coloidales existen básicamente dos algoritmos clásicos de simulación: 1) Dinámica Browniana y 2) Monte Carlo

1) En el algoritmo de Dinámica Browniana [12], fundamentalmente se resuelve la ecuación de Langevin para todas las partículas coloidales inmersas en la solución. Donde la ecuación de Langevin está dada por

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \mathcal{F} + \vec{F} = \mathcal{F} + \alpha \vec{v} \quad (2.1)$$

donde \mathcal{F} es una fuerza aleatoria producida por la interacción de los átomos del solvente con las

partículas brownianas, α es el coeficiente de fricción y \vec{v} es la velocidad con la que se mueve la partícula.

Durante el movimiento de las partículas coloidales la variación de la velocidad de manera aleatoria ocurre de manera constante, pero debido a que éstos cambios en la velocidad ocurren tan rápido cuando se hace dispersión de luz pasan desapercibidas. Es decir, aunque la velocidad cambia todo el tiempo, las mediciones experimentales con dispersión de luz sólo monitorean los momentos en los que cada una de las partículas se mueven a velocidad constante, por lo que si se desea comparar con los resultados experimentales de dispersión de luz, como es el caso, se puede aproximar la ec. (2.1) como:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{\mathcal{F}}{\alpha} \approx 0 \quad (2.2)$$

y de aquí obtener la evolución temporal de la posición de las partículas que conforman el sistema.

2) El método de Monte Carlo [13] consiste en generar todas las posibles configuraciones del ensemble para una energía del sistema determinada. Dichas configuraciones se generan a partir de una configuración inicial de partículas, las cuáles se mueven aleatoriamente un espacio Δx suficientemente pequeño, luego se verifica que las posiciones de las partículas sean consistentes con la energía del sistema, de no ser así la nueva configuración se desecha, se vuelve a la configuración anterior y se repite el procedimiento hasta que la configuración obtenida sea físicamente aceptable. Una vez generada satisfactoriamente la nueva configuración, se mueven las partículas de nuevo para generar así el resto del ensemble.

2.2 Algoritmo de Dinámica Browniana

El algoritmo de Ermak [12] es un método de simulación derivado de la ecuación de Langevin para un arreglo de N partículas Brownianas que puede incluir la descripción de las interacciones hidrodinámicas. El algoritmo consiste básicamente en resolver la ecuación de movimiento de las partículas coloidales y genera la evolución temporal de las configuraciones adoptadas por el sistema.

En nuestro caso, el algoritmo se aplica para la dinámica de los grados de libertad traslacionales y

rotacionales. En el caso de la evolución de los grados de libertad traslacionales se resuelve la ecuación siguiente [14]:

$$R_i(t + \Delta t) - R_i(t) = \Delta t \sum_{j=1}^N \left[\nabla_j \cdot D_{ij}^{tt} + \beta D_{ij}^{tt} \cdot F_j + \beta D_{ij}^{tr} \cdot T_j \right] + \xi_i^t$$

donde en general D_{ij}^{tt} es el tensor de difusión traslacional, $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$, F_j son las fuerzas externas actuando sobre la partícula j , T_j son las torcas externas actuando sobre la j -ésima partícula y ξ_i^t es una fuerza de naturaleza aleatoria que actúa sobre la partícula coloidal producto de las interacciones directas con las moléculas que componen el solvente en el que se encuentra suspendida.

Despreciando interacciones hidrodinámicas se tiene que $D_{ij}^{tr} = 0$ de modo que D^{tt} es diagonal con $D_{ij}^{tt} = D_o^t \equiv \text{coeficiente de difusión traslacional}$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \left[\partial_i D_o^t + \beta D_o^t F_i \right] + \xi_i^t$$

Como D_o^t es constante $\partial_i D_o^t = 0$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \beta D_o^t F_i + \xi_i^t \quad (2.3a)$$

Por la forma en la que está planteada la ec. (2.3a), este método se puede utilizar para describir el movimiento de los centros de masa de sistemas complejos sin interacciones hidrodinámicas.

De manera similar, para el movimiento rotacional considerando que la orientación de la partícula es la dirección del vector director $\vec{u}(t)$, entonces la orientación de la partícula en un tiempo Δt es [14]:

$$u_i(t + \Delta t) = u_i(t) + \Delta t \sum_{j=1}^N \left[\nabla_j \cdot D_{ij}^{tr} + \beta F_j \cdot D_{ij}^{tr} + T_j \beta \cdot D_{ij}^{rr} \right] \times u_i(t) + \Delta t \left[u_i(t) \times D_{ij}^{rr} \cdot u_i(t) \right] \times u_i(t) + \xi_i^r(\Delta t) \times u_i(t)$$

con $\vec{u}(t) = \sum_{i=1}^3 u_i(t) \hat{e}_i$, D_{ij}^{tr} el tensor de difusión traslacional, D_{ij}^{rr} el tensor de difusión rotacional,

$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$, F_j la fuerza externa resultante actuando sobre la j -ésima partícula, T_j la torca externa resultante actuando sobre la j -ésima partícula.

Despreciando interacciones hidrodinámicas se tiene que $D_{ij}^{rr}=0$ y que D^{rr} es diagonal

$$u_i(t+\Delta t) = u_i(t) + \Delta t \beta T_i D_{jj}^{rr} \times u_i(t) + \Delta t [u_i(t) \times D_{jj}^{rr} u_i(t)] \times u_i(t) + \xi_i^r(\Delta t) \times u_i(t)$$

como $D_{jj}^{rr} = D_o^r \equiv$ *coeficiente de difusión rotacional* es constante

$$u_i(t+\Delta t) = u_i(t) + \Delta t \beta D_o^r [T_i \times u_i(t)] + \Delta t D_o^r [u_i(t) \times u_i(t)] \times u_i(t) + \xi_i^r(\Delta t) \times u_i(t)$$

Como en general $u_i(t) \times u_i(t) = 0$ y despreciando las interacciones rotacionales entre las partículas coloidales, es decir con $T_i = 0$ se tiene que

$$u_i(t+\Delta t) = u_i(t) + \Delta t \xi_i^r(\Delta t) \times u_i(t) \quad (2.3b)$$

Donde las ecuaciones (2.3a) y (2.3b) son las ecuaciones de movimiento para los grados de libertad traslacionales y rotacionales respectivamente.

2.2.1 Configuración inicial

Para iniciar la simulación se requiere partir de una configuración inicial, es decir el conjunto de posiciones iniciales de cada una de las partículas coloidales que se encontrarán en el volumen de simulación o bien en el caso de la configuración inicial rotacional el conjunto de direcciones iniciales de las partículas. La configuración inicial se introduce a la simulación como un archivo externo generado por un código independiente o bien se genera con una subrutina al inicio de la simulación. Por la manera en la que se genera esta configuración simplemente es un punto de partida de la simulación y no necesariamente es una configuración de equilibrio del sistema.

Como para generar la configuración inicial se impone como única restricción que las partículas que conforman el sistema no se traslapen, existen una infinidad de posibles configuraciones iniciales. Por simplicidad se utilizan dos tipos de configuraciones iniciales: aleatorias y periódicas. La elección entre

cualquiera de estos dos tipos de configuraciones iniciales suele hacerse en términos de lo que se sabe del sistema; por ejemplo, si el sistema se encuentra en una fase cristalina cúbica se usa un código que genere una red cúbica periódica.

Aunque la elección de una configuración inicial no es físicamente determinante, al momento de elegir la configuración inicial es de gran utilidad que el simulador conozca características del sistema como la fase. Si el sistema se encuentra en una fase donde se presupone un orden determinado, sería ventajoso que el simulador partiera de una configuración que cumpliera con ese orden, de lo contrario habría que esperar a que el sistema pasara de una fase a otra. En nuestro caso, el sistema físico es una suspensión coloidal acuosa diluida a temperatura ambiente por lo que se presupone que la distribución de las partículas coloidales será aleatoria, razón por la cuál se partió de una configuración inicial consistente con esta hipótesis.

2.2.2 Parámetros de entrada de la simulación

Los programas de simulación generalmente son empleados para resolver más de un problema concreto, por lo que es de gran utilidad que con pequeñas modificaciones al código se pueda reproducir lo observado para diferentes sistemas. Esto se logra diseñando el programa de forma que el programador ingrese mediante parámetros la información mínima necesaria para reproducir al sistema de manera adecuada. Por ejemplo se pueden incluir como parámetros los coeficientes del potencial de interacción, la concentración del sistema y algunos valores intrínsecos del algoritmo de simulación que controlan factores como la estadística realizada.

La elección de los valores para los parámetros se hace en base a un conjunto de resultados previamente obtenidos de experimentos, teorías o bien de otras simulaciones. En nuestro caso los parámetros del potencial de interacción y la fracción de volumen se obtuvieron de los valores para el tamaño de las partículas coloidales y el potencial zeta estimados en el Capítulo 1. Por su parte los parámetros intrínsecos de la simulación se eligieron de manera apropiada para optimizar la estadística realizada durante la simulación.

En nuestro caso se tiene una suspensión coloidal acuosa diluida de partículas cargadas, pero que en

bulto, cumple con la condición de electroneutralidad. El agua utilizada para hacer la suspensión fue pasada por un proceso que garantizaba que ésta era ultrapura, aunque estrictamente hablando no sea así, pues no es posible retirar todos los iones libres disueltos en ésta. En otras palabras, el sistema físico está conformado por esferas duras cargadas disueltas en un electrolito con baja concentración de iones por lo que se tiene un sistema que cumple con la teoría de Debye-Hückel [15] y se puede modelar con un potencial de interacción tipo Yukawa dado por [16]:

$$U(r) = \frac{\pi \epsilon_o \epsilon_r d \Psi_o^2}{r_{ij}} e^{-\kappa d(r_{ij}-1)} \quad (2.4.a)$$

donde κ , la longitud inversa de Debye está dada como:

$$\kappa = \left[\frac{2 e^2 N_A n}{\epsilon_o \epsilon_r K T} \right]^{1/2} \quad (2.4.b)$$

- Donde ϵ_o es la permitividad del vacío
 ϵ_r es la permitividad relativa del medio
 d es el diámetro de la partícula browniana
 Ψ_o es el potencial superficial de la partícula
 r_{ij} es la distancia en las partículas i y j
 N_A es el número de Avogadro
 n es la concentración de iones

Por simplicidad, el potencial de Yukawa se puede expresar únicamente en términos de dos parámetros A y ZK de modo que la ecuación (2.4.a) se puede reescribir como

$$U(r) = \frac{A}{r} e^{-ZK r} \quad (2.4.c)$$

Como se puede ver en las expresiones (2.4.a) y (2.4.b), en principio los parámetros del potencial de Yukawa pueden ser estimados a partir de mediciones experimentales, salvo la distancia entre las partículas que es calculada durante la simulación. Sin embargo, en lo que a los parámetros de

interacción se refiere, no se pueden calcular estrictamente hablando, ya que la concentración de iones no se puede medir, sólo estimar.

Por otro lado, la determinación de los parámetros intrínsecos de la simulación que determinan la estadística realizada no pueden ser obtenidas explícitamente de ninguna fuente. Estos parámetros suelen asignarse de entrada con valores arbitrarios de prueba y a medida que se obtienen resultados de la simulación y se compara con otros resultados (experimentales, teóricos o de simulaciones de control) se ajustan a los valores óptimos.

Algunos de los parámetros utilizados en el código de simulación son:

Número de partículas (NP) Este parámetro se utiliza para indicar el número total de partículas brownianas que se incluyen en la simulación. En el caso de éste trabajo después de intentar con diferentes cantidades de partículas se observó que la cantidad óptima de partículas era NP=500, al emplear un mayor número de partículas se obtuvieron los mismos resultados para la $g(r)$ y el desplazamiento cuadrático medio.

Número de pasos (NS) Es el número de configuraciones que se generan con el algoritmo de dinámica browniana a partir de la configuración inicial. De estas configuraciones sólo algunas se utilizan para calcular propiedades, en nuestro caso el desplazamiento cuadrático medio, en nuestro caso se eligió NS=500000.

NENER Este es un parámetro auxiliar para garantizar que las configuraciones con las que se hacen los cálculos para calcular las características físicas deseables pertenecen a un sistema en equilibrio. En nuestro caso se eligió NENER=400000 (Véase Termalización)

Frecuencia de guardado (NFREC2) Con este parámetro se selecciona la frecuencia de guardado de las configuraciones con las que se harán los cálculos de los parámetros de interés. Éste disminuye el tiempo de cómputo sin ocasionar traslapes entre las partículas vecinas, ya que en principio lo que se está haciendo es fotografiando al sistema con la frecuencia indicada por NFREC2. En otras palabras, si se selecciona NFREC2=25, como es en este caso, se guardará

una configuración de cada 25 configuraciones generadas, es decir se tomaron

$$\frac{NS - NENER}{NFREC2} = \frac{500000 - 400000}{25} = 4000 \text{ configuraciones para calcular los parámetros de}$$

interés.

Tiempo de paso (DT) Es el tiempo que transcurre entre dos posiciones sucesivas de una misma partícula en la simulación. Como en principio el valor de este parámetro es arbitrario, se recomienda utilizar un valor de referencia, en este caso se utilizó el tiempo que le toma a una partícula browniana moverse su diámetro, en este caso el valor numérico se tomó como DT=0.0005

Tiempo de paso rotacional (DTR) Es el tiempo que transcurre entre dos orientaciones sucesivas de una misma partícula en la simulación. En principio la elección de este valor es arbitraria, en este caso se seleccionó DTR=0.00001

La fracción de volumen (PHI) es el parámetro experimental que sirve para determinar la concentración del sistema y se define como:

$$\phi = \frac{\text{Volumen ocupado por las } N \text{ partículas}}{\text{Volumen disponible}}$$

En nuestro caso se tomó $PHI = 1.5 \times 10^{-5}$. Para partículas esféricas monodispersas se tiene

$$\phi = \frac{\pi n^*}{6}$$

con $DENS \equiv n^* = \frac{N \sigma^3}{V}$ la densidad (o concentración) adimensionalizada de partículas por unidad de volumen.

Parámetros del potencial de interacción: En éstos se introducen las constantes del potencial de interacción, en nuestro caso el potencial de Yukawa (A, ZK). El valor de la amplitud del potencial de interacción se estimó en A=218 a partir de las ecs. (2.4), de acuerdo con los resultados obtenidos del Capítulo I y del valor utilizado en la referencia [16] para la permitividad relativa del solvente (d=2x176nm, $\Psi_0 = -0.034V$, T=300K, K=1.38x10⁻²³J/K,

$\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$, $e=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$, $\epsilon_r=80$, $N_A=1.022 \times 10^{23}$). Por su parte el valor de la longitud inversa de Debye y por tanto del parámetro fue elegido como $ZK=0.05$ por las razones expuestas en el capítulo 3.

2.2.3 Condiciones periódicas y celda unitaria

En una suspensión coloidal real se tienen $\sim 10^{23}$ partículas interactuando unas con otras constantemente, por lo que resolver las ecuaciones que describen su comportamiento no es una tarea sencilla. Afortunadamente para sistemas en equilibrio, esto no representa un problema, sino una ventaja puesto que se puede hacer un análisis estadístico del sistema. Es decir, no es necesario resolver cada una de las ecuaciones de movimiento para cada una de las partículas del sistema. Además ni siquiera es necesario analizar a detalle el sistema completo, se puede estudiar a una fracción representativa de éste.

Utilizando estas ventajas en la simulación se emplea una herramienta con la que se disminuyen los tiempos de cómputo y los requerimientos mínimos de los equipos empleados sin alejarse de la realidad. Esta herramienta consiste en hacer uso de una celda unitaria que se repite "infinitamente" en todas direcciones mediante celdas imagen. Es importante destacar que la única información que realmente existe es la de la celda unitaria, y las celdas imagen únicamente son un modelo para comprender cómo es que se implementan las condiciones periódicas.

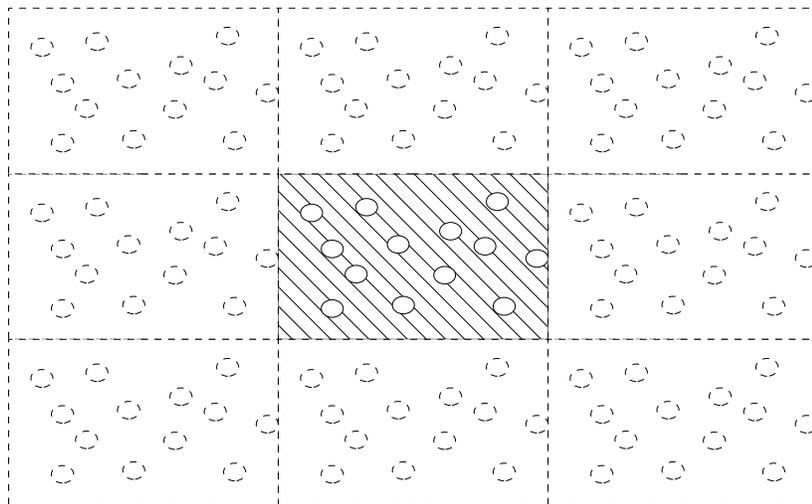


Figura 2.1: Esquema que ilustra las condiciones periódicas. El rectángulo del centro es lo que se conoce como celda principal y es donde se encuentran todas las partículas de la simulación, las celdas del alrededor son copias exactas de la principal y se conocen como celdas imagen.

Físicamente lo que se hace es seleccionar un volumen representativo con barreras virtuales del sistema físico. Como las barreras son virtuales no alteran al sistema y permiten el flujo libre de partículas a través de ellas manteniendo constante la concentración de partículas en el volumen elegido, puesto que el sistema se encuentra en equilibrio. Pues bien, esta sección del sistema es precisamente la celda unitaria con la que se trabajará en la simulación.

Las paredes virtuales de la celda de simulación están rodeadas por "vacío" por lo que se presenta un problema: si las partículas no están encerradas todas ellas eventualmente terminarían saliéndose de la "caja". Pero esto es inadmisibles, puesto que la concentración del sistema iría disminuyendo hasta el punto en que no hubiera sistema de estudio. Para representar las paredes virtuales y evitar la disminución en la concentración del sistema se hace uso de las condiciones periódicas.

Básicamente las condiciones periódicas consisten en lo siguiente: cuando una partícula sale de la celda unitaria se introduce otra partícula idéntica a la que salió por el otro lado de la celda. Por idéntica se debe entender que se toman todas las variables y parámetros, a excepción de la posición, que caracterizan a la partícula que sale y se le asignan a la que entra. Como se puede observar con este procedimiento no varía el número de partículas dentro de la celda por lo que la concentración se mantiene constante.

La [Figura 2.1](#) es una representación esquemática de lo que está ocurriendo en la simulación, donde la celda unitaria es la celda sombreada y todas las que se encuentran a su alrededor son sus celdas imagen. Las celdas imagen son exactamente iguales a la celda unitaria y, por la forma en que se encuentran distribuidas, si una de las partículas sale de la celda principal por la izquierda saldrá la imagen correspondiente de cada una de ellas por la izquierda de cada una de las celdas. Ahora, como la partícula que sale por la izquierda no desaparece, entra a la celda vecina por la derecha, y así con todas las celdas de la red, de modo que cada una de las celdas recibe una partícula con las mismas características que la que salió por la derecha, manteniendo el número de partículas dentro de la celda.

El código que produce las condiciones periódicas anteriormente descritas para cada dimensión es el siguiente:

$$X(I)=X(I)-BOXL*DNINT(X(I)/BOXL)$$

donde: $x(i)$ es la posición en la dirección x de la i -ésima partícula

BOXL es la longitud de la arista de la caja de simulación

DNINT() da el entero más cercano al número real entre paréntesis

como en nuestro caso con lo que se está trabajando es un volumen, es necesario implementar esta condición para cada una de las direcciones x , y y z . En el apéndice 6.2 se puede ver a detalle como es que esta línea de código genera las condiciones periódicas.

2.2.4 Convención de imagen mínima

En la parte donde más tiempo de cómputo se emplea es en el cálculo de fuerzas ($3N$ ecuaciones diferenciales), por lo que la optimización de este cálculo es clave para disminuir el tiempo de cómputo total del sistema. En búsqueda de la optimización del cómputo suele implementarse la convención de imagen mínima y radio de corte. Esta convención es aplicable a los potenciales cuya intensidad decrece con la distancia, ya que básicamente consiste en cortar el potencial a una distancia adecuada.

La ventaja principal de la convención de imagen mínima es que sólo se hacen los cálculos de las fuerzas de interacción para las partículas que son vecinas cercanas, es decir se hace el cálculo sólo para las que se encuentran a una distancia menor que un parámetro conocido como radio de corte. La elección de este parámetro se hace en función de la intensidad de las interacciones entre las partículas a una distancia dada; cuando la interacción es despreciable, el potencial se corta. Por cortar el potencial debe entenderse que si las partículas de las que se calculará la interacción están a una distancia mayor que el radio de corte, se omite el cálculo y, en nuestro caso, se considera cero.

2.2.5 Termalización

En la simulación, cuando se genera la configuración inicial no se toman en cuenta las interacciones, por lo que ésta no necesariamente pertenece a una configuración de equilibrio. En el momento en el que se implementa el algoritmo de Dinámica Browniana, es cuando las partículas realmente “se conocen”, comienzan a moverse y a interactuar. El movimiento y las constantes interacciones entre partículas tienden a hacer que el sistema finalmente llegue al equilibrio.

Como físicamente una configuración de equilibrio y otra para las mismas condiciones son

indistinguibles, de hacerse dos corridas con parámetros iguales, pero configuraciones iniciales diferentes, los resultados de éstas para un tiempo suficientemente grande serían tan semejantes que a partir de los resultados sería imposible decir de qué configuración inicial son producto. En otras palabras, para tiempos suficientemente grandes el sistema pierde la memoria de su configuración inicial, a este proceso se le conoce como termalización.

La termalización es un proceso ventajoso para las simulaciones, ya que da libertad al simulador de seleccionar la configuración inicial que desee sin que esto tenga repercusiones físicas en el resultado del problema. Lo único que hay que hacer es esperar a que el sistema llegue a una configuración de equilibrio para comenzar a analizarlo, de este modo el problema se reduce a averiguar el momento en el que el sistema llega al equilibrio.

Para averiguar si las configuraciones generadas por la simulación son o no de equilibrio, se monitorea la evolución de la energía potencial intermolecular promedio del sistema, es decir, la energía de interacción entre las partículas brownianas. Cuando el sistema se encuentra lejos del equilibrio la variación en el tiempo de ésta es muy rápido y a medida de que el sistema se acerca a una configuración de equilibrio las variaciones en la energía potencial comienzan a disminuir. Finalmente, se llega a un régimen donde la energía potencial intermolecular fluctúa alrededor de un valor constante, es entonces cuando se puede decir que ha llegado al equilibrio y se pueden comenzar a grabar configuraciones para analizar al sistema, i.e., para calcular propiedades de equilibrio.

En nuestro caso después de hacer algunas corridas con los mismos parámetros y monitorear la evolución temporal de la energía potencial se encontró que al partir de una configuración aleatoria el valor comenzaba a oscilar alrededor de un valor constante para números de paso del mismo orden. Esta regularidad da pie a la posibilidad de utilizar un parámetro relacionado con el número de paso en el que se encuentra la simulación para activar la toma de datos. Por esta razón para activarla, se hizo uso del parámetro ([NENER](#)) implementado a través de la siguiente línea de código:

```
if(xmod.eq.0.0 .and.L.GT.NENER)then
```

Como se puede ver en la línea anterior el valor del NENER impone una restricción en la que se requiere que el número de paso (L) sea mayor que este parámetro, es decir, le indica al programa a

partir de cuál paso se deben de efectuar los cálculos necesarios para obtener los parámetros de interés del sistema. Para elegir el valor del NENER, el simulador tiene que hacer una corrida prueba para ver la curva de termalización y así saber aproximadamente a partir de qué número de paso el sistema se encuentra termalizado, digamos m .

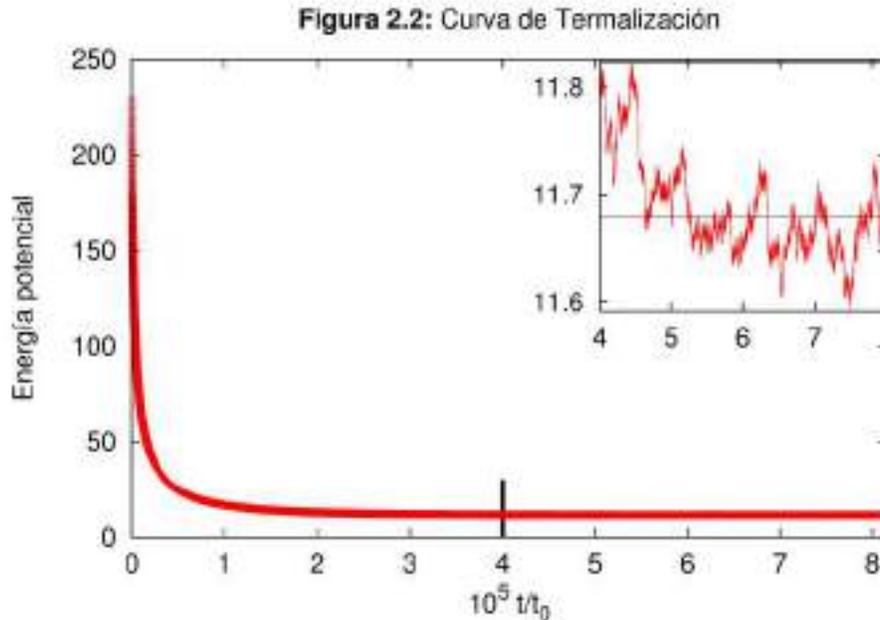


Figura 2.2: En esta gráfica se observa la evolución temporal de la energía potencial intermolecular para un potencial de interacción de Yukawa con parámetros de interacción $K=218$, $\kappa=0.05$ con un factor de volumen de $\phi=1 \times 10^{-5}$. Aquí el recuadro superior derecho es una ampliación de la gráfica, donde se puede ver que la energía potencial fluctúa alrededor de un valor medio, con fluctuaciones menores al 0.04% del valor inicial de la energía potencial.

Con la información de la curva de la figura 2.2, y consiente del número de pasos totales de la simulación (NS) el programador debe de elegir un valor para NENER tal que $m < NENER < NS$ de modo que se garantice que se caracterizará al sistema de interés y se medirán características de equilibrio del sistema. Aquí se observa que a partir de 4×10^5 pasos la curva de termalización fluctúa alrededor de un valor constante, en otras palabras la energía potencial de interacción intermolecular es casi constante. Luego en nuestro caso se eligió este valor de NENER, i.e. $NENER=4 \times 10^5$.

2.3 Algoritmo con grados de libertad rotacional

Físicamente lo que hace evidente que las partículas brownianas esféricas ópticamente anisotrópicas están rotando es el hecho de que existe el vector director asociado a la alineación del cristal líquido en

el interior de éstas. Al rotar dicha esfera, la dirección del vector director cambia, es decir, la posición de la punta del vector se mueve marcando una nueva orientación. Si el vector unitario se normaliza con el radio de la esfera, entonces la punta del vector se movería sobre su superficie, de modo que se tendría un desplazamiento aleatorio, de la punta del vector, sobre la superficie de la esfera [7].

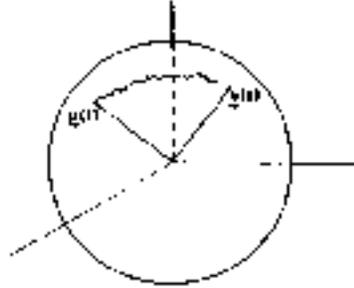


Figura 2.3: Esquema de la difusión del vector unitario sobre la superficie de una esfera. Imagen obtenida de [7]

Por otro lado si se tuviera una partícula browniana constreñida a moverse sobre la superficie de una esfera del mismo tamaño que las partículas coloidales, con el potencial de interacción adecuado, ésta se movería exactamente como se mueve dicho vector director. Es decir, el problema de la rotación de las partículas brownianas esféricas se puede analizar exactamente como se analizaría el problema de difusión de una partícula coloidal sobre una superficie esférica [7].

Con esto se ve que de elegir como origen de coordenadas el centro de la esfera y suponer que el movimiento traslacional y rotacional son independientes [7], el problema completo de la difusión se puede tratar como dos movimientos brownianos. Aunque la suposición de independencia de los grados de libertad rotacionales y traslacionales no es del todo cierta, para sistemas diluidos de partículas cargadas funciona bien. Como este es el caso, 1) el movimiento del centro de masa de las partículas se describe con el estudio convencional de movimiento browniano en tres dimensiones y 2) el movimiento de rotación como el comportamiento difusivo de una partícula constreñida a moverse sobre la superficie de una esfera.

2.4 Desplazamiento cuadrático medio

El concepto de desplazamiento cuadrático medio surge por primera vez con el trabajo de Albert Einstein sobre el movimiento Browniano, quien encontró que el desplazamiento cuadrático medio de una partícula browniana en un medio diluido adoptaba el comportamiento observado en la figura 2.1. El desplazamiento cuadrático medio es una medida estadística de la posición de la partícula en el

tiempo con respecto a la posición de la partícula a un tiempo fijo. En otras palabras el desplazamiento cuadrático medio es una medida de la probabilidad de encontrar a la partícula a un tiempo t a una distancia determinada de su posición a un tiempo t_0 para $t > t_0$. Einstein observó que para el caso más sencillo de difusión, una suspensión coloidal de una partícula browniana en un fluido homogéneo e isotrópico sin campos externos relevantes, la difusión era consistente con una función de distribución gaussiana [2].

La forma de obtener dicho desplazamiento cuadrático medio es como su nombre lo dice es el resultado de seguir la trayectoria de cada una de las N partículas de la suspensión coloidal, calcular su desplazamiento, elevarlo al cuadrado, obtener su valor promedio con respecto al tiempo y después de tener el valor promedio para cada una de las partículas obtener el valor promedio sobre estas.

En el caso de éste trabajo, se calcularon dos desplazamientos cuadráticos medios, 1) el traslacional y 2) el rotacional: calculado la orientación del vector director de cada una de las partículas brownianas.

2.4.1 Desplazamiento cuadrático medio traslacional

De la ecuación (2.3a) se observa que la posición de una partícula coloidal a un tiempo $t + \Delta t$ depende de la posición de la partícula al tiempo t , la interacción de la partícula con el solvente como medio viscoso y de una fuerza aleatoria provocada por las interacciones entre la partícula coloidal y las moléculas del solvente. Al resolver la ecuación anterior para todas las partículas del sistema se tiene la distribución de posiciones de las partículas a partir de la cuál se calcula el desplazamiento cuadrático medio con las siguientes líneas de código:

```
DO L=1,NP !en este ciclo se calcula el WDT sobre las partículas
      DO J=1,NTMAX ! en este ciclo, se calcula el WDT con respecto al espacio de configuración
        WTX=WTX+(CX(L,I+J)-CX(L,J))**2
        WTY=WTY+(CY(L,I+J)-CY(L,J))**2
        WTZ=WTZ+(CZ(L,I+J)-CZ(L,J))**2
      ENDDO
    ENDDO

    TIME=TIM*REAL(I)
    WT=(WTX+WTY+WTZ)/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/6.D0
    DIF=WT/TIME
```

donde WT es el desplazamiento cuadrático medio traslacional. Es decir WT es una medida del

desplazamiento promedio del centro de masa de las partículas coloidales con respecto a su posición inicial después de un tiempo t (TIME) y $CX(L, J)$, $CY(L, J)$, $CZ(L, J)$ son las componentes de las matrices de configuración correspondientes al paso L y a la partícula J , es decir, $(CX(L, J), CY(L, J), CZ(L, J))$ es la posición de la partícula J al paso L .

2.4.2 Desplazamiento cuadrático medio rotacional

Como se puede observar en la expresión (2.3b) se está considerando que el movimiento rotacional de las partículas no depende de las interacciones entre las partículas brownianas y únicamente depende de las colisiones que se efectúan entre las moléculas del agua con las partículas brownianas.

Una vez resuelta la ecuación (2.6), el cálculo del desplazamiento cuadrático medio rotacional es muy similar al traslacional. La única diferencia entre el cálculo de ambos es que como el movimiento rotacional se modela con una partícula que se desplaza sobre la superficie de una esfera y no sobre un volumen por lo que los códigos difieren por una constante multiplicativa. La parte central del algoritmo para calcular el desplazamiento cuadrático medio rotacional es el siguiente:

```

DO L=1,NP
      DO J=1,NTMAX
            WTX=WTX+(CNX(L,I+J)-CNX(L,J))**2
            WTY=WTY+(CNY(L,I+J)-CNY(L,J))**2
            WTZ=WTZ+(CNZ(L,I+J)-CNZ(L,J))**2
      ENDDO
    ENDDO

    TIME=TIM*REAL(I)
    WT=(WTX+WTY+WTZ)/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/4.D0
    DIF=WT/TIME

```

donde WT es el desplazamiento cuadrático medio rotacional. Es decir WT , indica la cantidad de vueltas promedio que da una partícula coloidal después de transcurrido un tiempo t (TIME) y $CNX(L, J)$, $CNY(L, J)$, $CNZ(L, J)$ son las componentes de las matrices de configuración correspondientes al paso L y a la partícula J , es decir, $(CNX(L, J), CNY(L, J), CNZ(L, J))$ es la orientación de la partícula J al paso L .

Capítulo III. Resultados y Validación de modelo en la comparación Experimento-Simulación

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del experimento (DDLs), descrito en el capítulo I y se muestra como a partir de éstos se obtienen los coeficientes de difusión traslacional y rotacional. A partir de éstos, se construyen los desplazamientos cuadráticos medios experimentales bajo las consideraciones de sistema diluido, i.e. se construyen los desplazamientos cuadráticos medios como $w(t)=Dt$, donde D es el coeficiente de difusión traslacional o rotacional según corresponda.

Por otro lado, se muestran los desplazamientos cuadráticos medios obtenidos de la simulación con DB descrita en el capítulo II. Éstos, con el fin de permitir la descripción del sistema estudiado en el capítulo I, se reescalan con las características del sistema (tamaño de las partículas y los coeficientes de difusión a tiempos cortos). Finalmente, para validar el modelo propuesto, se comparan los desplazamientos cuadráticos medios correspondientes de la simulación con los obtenidos de la parte experimental.

A partir de los arreglos de polarización VV y VH se obtienen las funciones de correlación de intensidades para cada uno de los ángulos. En la figura 3.1 se muestran los resultados obtenidos para el arreglo de polarización VV,

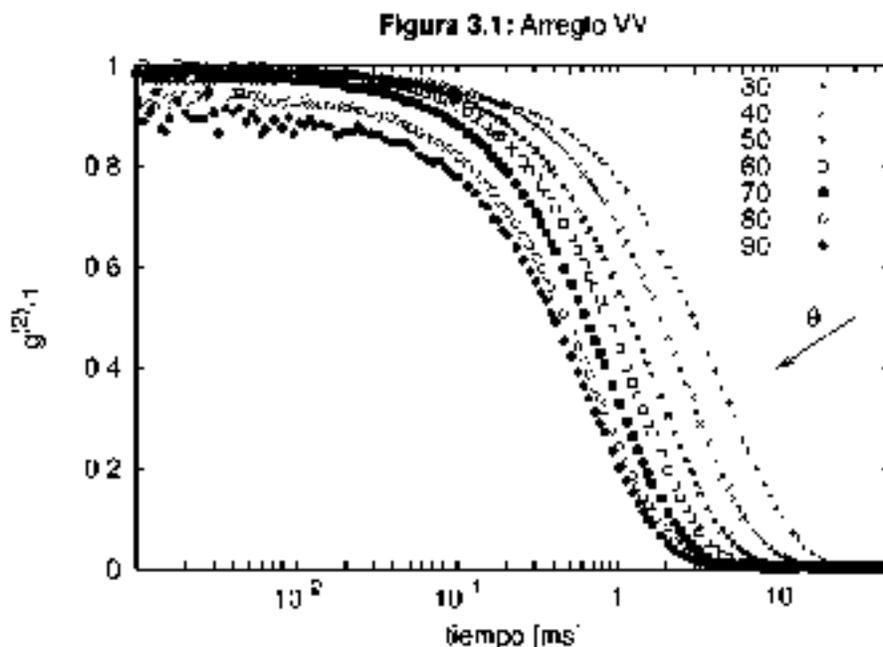


Figura 3.1: Funciones de autocorrelación de intensidades obtenidos del experimento de dispersión para el arreglo de polarización VV. Para facilitar su lectura sólo se se presentan las funciones de correlación de los ángulos de dispersión múltiplos de 10° del intervalo medido

y en la figura 3.2 para el barrido angular con los correspondientes del arreglo VH.

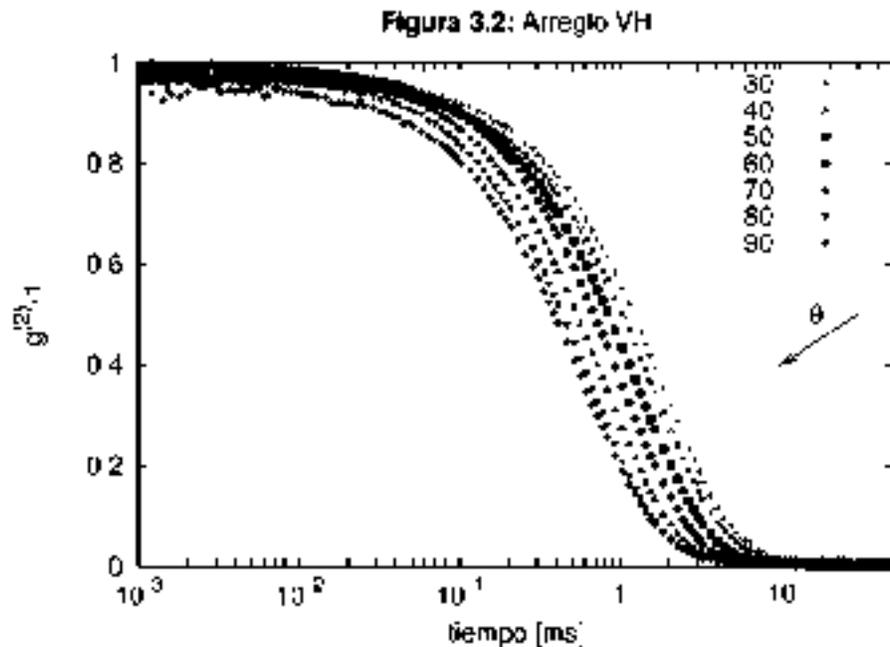


Figura 3.2: Funcione de autocorrelación de intensidades obtenidas del arreglo de dispersión para el arreglo VH. Para facilitar su lectura sólo se presentan las funciones de correlación correspondientes a los ángulos de dispersión que son múltiplos de 10°

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestra la evolución temporal de la función de autocorrelación de intensidades a diferentes ángulos de dispersión. De estas figuras se observa que las formas de las curvas pertenecientes a cada uno de los ángulos en los dos arreglos de polarización son similares. Por otro lado aunque tienen la misma forma general, el tiempo en el que las funciones decaen $\sim \frac{1}{\Gamma}$ (tiempo de relajación) es diferente entre los ángulos del mismo arreglo y entre los arreglos de polarización para un mismo ángulo de dispersión.

Además se observa que las funciones de correlación presentan un comportamiento regular, comienzan con valores cercanos a uno y luego decaen hasta llegar a cero. Para tiempos $t \sim t_0$, donde t_0 es el tiempo al que se comienza a medir, la correlación de las intensidades tiene su valor máximo, es decir la intensidad dispersada está estrechamente relacionada con la intensidad medida a t_0 . A medida que pasa el tiempo, la función de correlación decae, hasta que para $t \gg t_0$ es cero, i.e. cuando la intensidad medida al tiempo t es independiente de la medida al tiempo t_0 , para la figura 3.2 esto ocurre para $t \sim 10 \text{ ms}$ y para la figura 3.1 para $t \sim 40 \text{ ms}$

El hecho de que la diferencia del tiempo de decaimiento de las funciones de correlación entre las figuras 3.1 y 3.2 (distintos arreglos de polarización) es una firma de la existencia de al menos dos procesos que tienen diferentes tiempos característicos. En nuestro caso, de acuerdo al modelo utilizado en el capítulo 2, para el arreglo VV (fig. 3.1) el proceso que está relacionado con el decaimiento de las funciones de correlación es el movimiento Browniano traslacional de las partículas coloidales. Análogamente, los resultados obtenidos del arreglo VH (fig. 3.2) tienen que ver tanto con el movimiento Browniano traslacional como con el rotacional.

Que el tiempo de decaimiento en el arreglo VV sea mayor que el tiempo de decaimiento del arreglo VH implica que las intensidades se descorrelacionan más rápido en el arreglo VH que en el VV. Esto significa que los procesos asociados a las intensidades recibidas por el detector en el arreglo VH ocurren más rápido que los procesos relacionados con la intensidad recibida para el arreglo VV, i.e., el proceso traslacional es más lento que el de rotación.

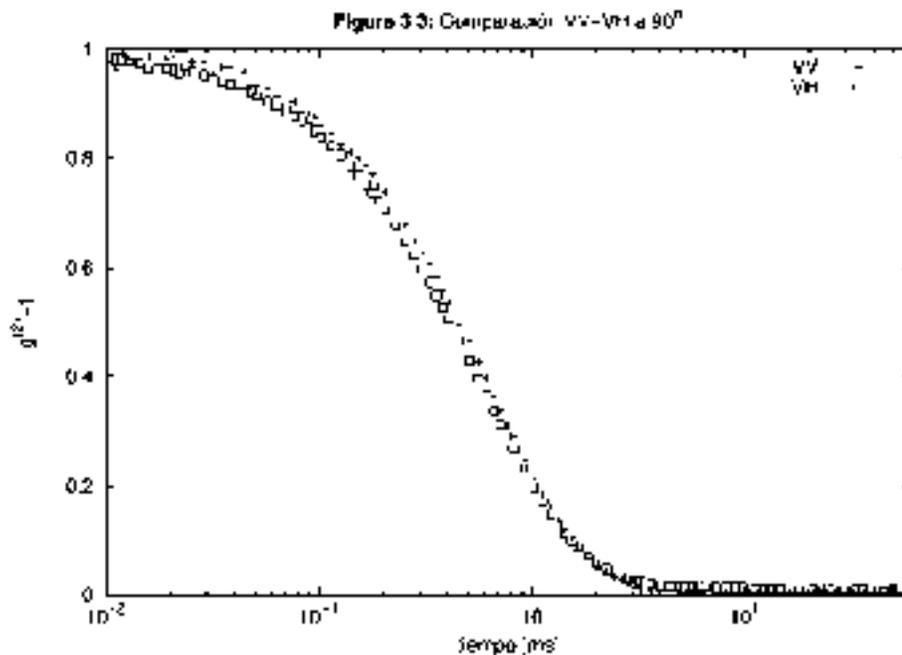


Figura 3.3: Comparación del decaimiento de las funciones de correlación de intensidades a 90° en los arreglos de polarización VV y VH.

La observación anterior se hace aún más evidente al observar las funciones de correlación de intensidades correspondientes a 90° para los dos arreglos de polarización (figura 3.3), pues el decaimiento de las funciones de correlación de intensidades prácticamente ocurre al mismo tiempo. Esto implica que ambos arreglos de polarización, para ángulos grandes, describen procesos con

tiempos de decaimiento similares o bien el mismo proceso.

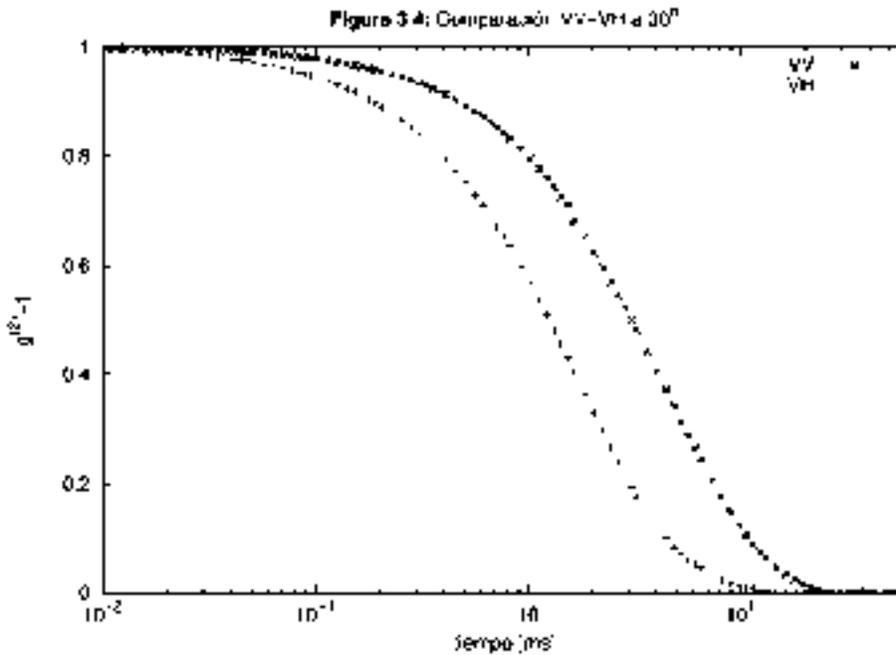


Figura3.4: Comparación del decaimiento de las funciones de correlación de intensidades a 30° en los arreglos de polarización VV y VH.

Por otro lado, cuando los ángulos de dispersión son pequeños, por ejemplo a 30°, los tiempos de decaimiento de los arreglos VV y VH son distintos. En la figura 3.4 se observa que para el arreglo VH cuando $t=10\text{ms}$ la función de correlación para 30° es cero, en cambio para el arreglo VV para $t=10\text{ms}$ la función de correlación aún está en el proceso de decaimiento. Por tanto hay notoriamente dos tiempos de decaimiento que se hacen evidentes dependiendo del ángulo de dispersión.

El hecho de que para ángulos grandes el tiempo de decaimiento sea menor que el tiempo de decaimiento de ángulos pequeños se puede explicar al analizar las ecs (1.16a) y (1.16b). Lo central de estas ecuaciones es la forma funcional de los argumentos de las exponenciales (para el arreglo VV

$\Gamma_1=k^2 D$ y para el arreglo VH $\Gamma_2=k^2 D+6 \Theta$), como k^2 es una función creciente del ángulo de dispersión, para ángulos pequeños $\Gamma_2 \sim 6 \Theta$ y para ángulos grandes $\Gamma_2 \sim k^2 D$ por lo que en el arreglo existen dos tiempos de decaimiento, de los cuáles uno se hace más evidente que el otro dependiendo del ángulo de dispersión, para ángulos pequeños la descripción de funciones de correlación de intensidades del arreglo VH reflejan más el comportamiento de la parte rotacional y para ángulos grandes reflejan el comportamiento del movimiento traslacional. Por su parte en el arreglo VV, Γ_1 siempre es resultado de los fenómenos traslacionales, de modo que para ángulos grandes

$\Gamma_1 \approx \Gamma_2$ es decir las curvas se pegan y para ángulos pequeños $\Gamma_2 > \Gamma_1$ por lo que los tiempos de decaimiento en el arreglo VV son mayores que los del VH.

Con el fin de determinar los coeficientes de difusión traslacional y rotacional se utiliza el modelo desarrollado en el capítulo 1 (ver ecs. 1.16a y 1.16b). Los parámetros que determinan la dinámica de las partículas coloidales se encuentran a partir de los resultados experimentales. La forma de obtenerlos es mediante un ajuste, en nuestro caso se ajusta a los resultados de cada una de las figuras 3.1 y 3.2 una función de la forma:

$$g^{(2)}(k, t) = P_1 + (P_2 e^{-\Gamma t})^2 \quad (3.1)$$

donde los parámetros a ajustar son P_1 , P_2 y Γ . Comparando la ec. (3.1) con las ecs. (1.16a) y (1.16b) se encuentra que por la forma en que el parámetro Γ está dado, es el que proporciona información acerca de los coeficientes de difusión rotacional y traslacional. Por su parte los parámetros P_1 y P_2 están relacionados con los factores de anisotropía de las partículas coloidales. Como en el capítulo 2, se parte del supuesto de que las funciones de correlación de intensidades con las que se trabaja están normalizadas, para asegurarlo con los parámetros obtenidos del ajuste se calculó el corte con el eje de las ordenadas para cada uno de los ángulos de dispersión, es decir se calculó

$$g^{(2)}(k, 0) = P_1 + P_2^2 \quad (3.2)$$

y con este valor se normalizaron los valores de la correlación de intensidades para cada ángulo.

Después de normalizar los datos de las funciones de correlación de intensidades para los arreglos de polarización VV (fig. 3.1) y VH (fig. 3.2) se ajustó una función de la forma (3.1) para cada uno de los ángulos de dispersión. Por último con los datos normalizados de las figuras 3.1 y 3.2, así como de sus respectivos ajustes se construyeron las figuras 3.5 y 3.6.

En la figura 3.5 se presentan los resultados experimentales para la correlación de intensidades normalizada en el arreglo de polarización VV

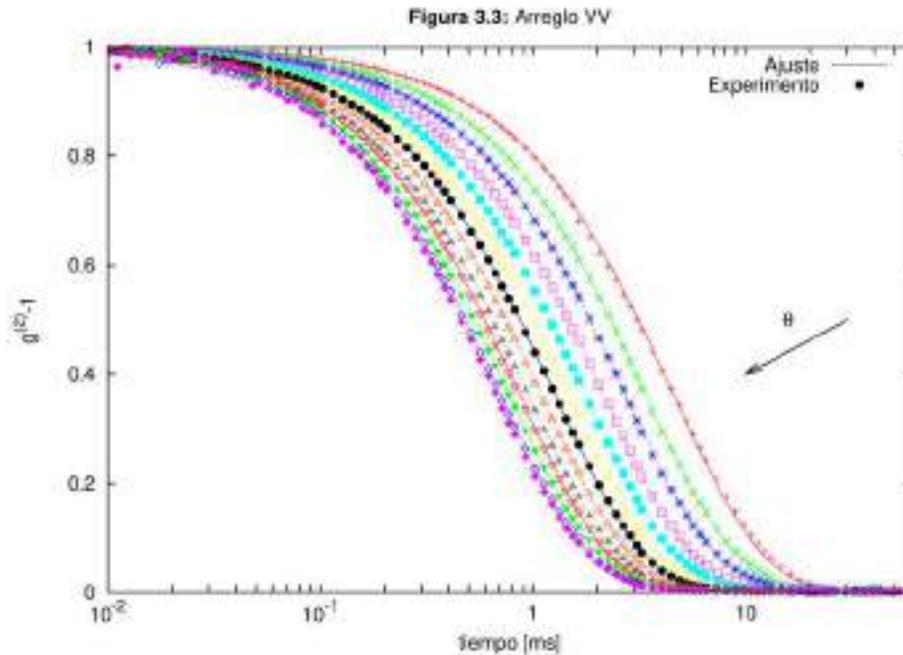


Figura 3.5: Las líneas continuas son los ajustes correspondientes a cada uno de los ángulos de dispersión (símbolos) a la función $g^{(2)}-1=P_1+(P_2e^{-\Gamma t})^2$ donde $\Gamma=D_s k^2$

De la misma forma, se presentan los resultados para la correspondiente función de correlación de intensidades normalizada en el arreglo VH.

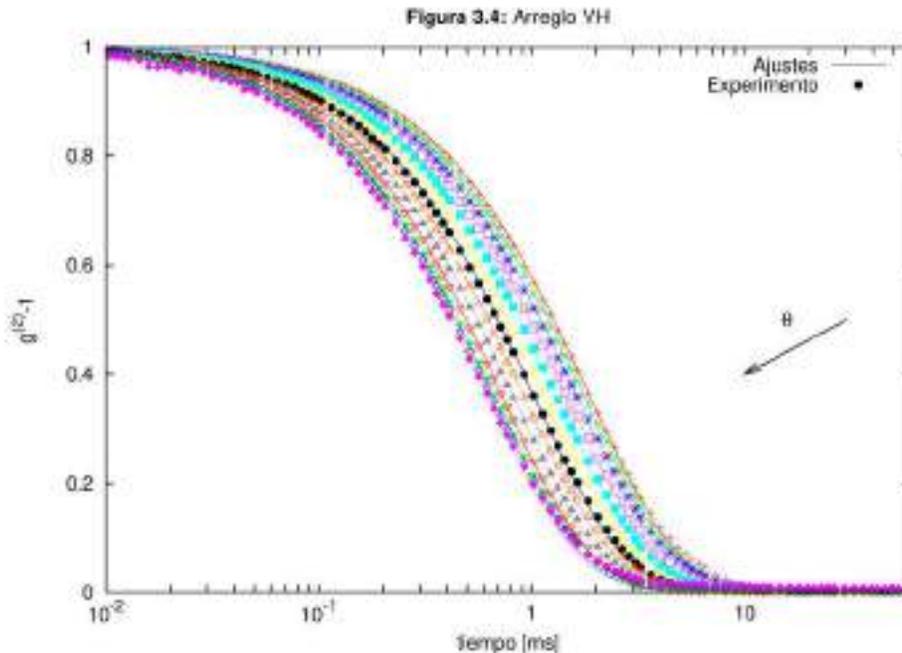


Figura 3.6: Las líneas continuas son los ajustes correspondientes a cada uno de los ángulos de dispersión en el arreglo VH (símbolos) a la función $g^{(2)}-1=P_1+(P_2e^{-\Gamma t})^2$, donde $\Gamma=D_s k^2+6\Theta$

Del parámetro Γ , analizado en el capítulo 2, que se obtiene de los ajustes en las figuras 3.5 y 3.6, se obtiene la expresión para los coeficientes de difusión traslacional y rotacional. Por la forma funcional de Γ_1 y Γ_2 , para obtener el valor de D_s y θ , basta con graficar Γ vs k^2 para cada uno de los ángulos de dispersión y ajustar una recta a los valores de Γ . El valor de la pendiente de la recta del ajuste es el valor del coeficiente de difusión traslacional y un sexto del corte con el eje de las ordenadas del ajuste a la fig. 3.4 (arreglo VH) el coeficiente de difusión rotacional de las partículas.

En la figura 3.7 se presentan los resultados obtenidos con el ajuste lineal a los datos experimentales. Dentro del recuadro de la gráfica están los valores obtenidos para los coeficientes de difusión en los dos arreglos de polarización.

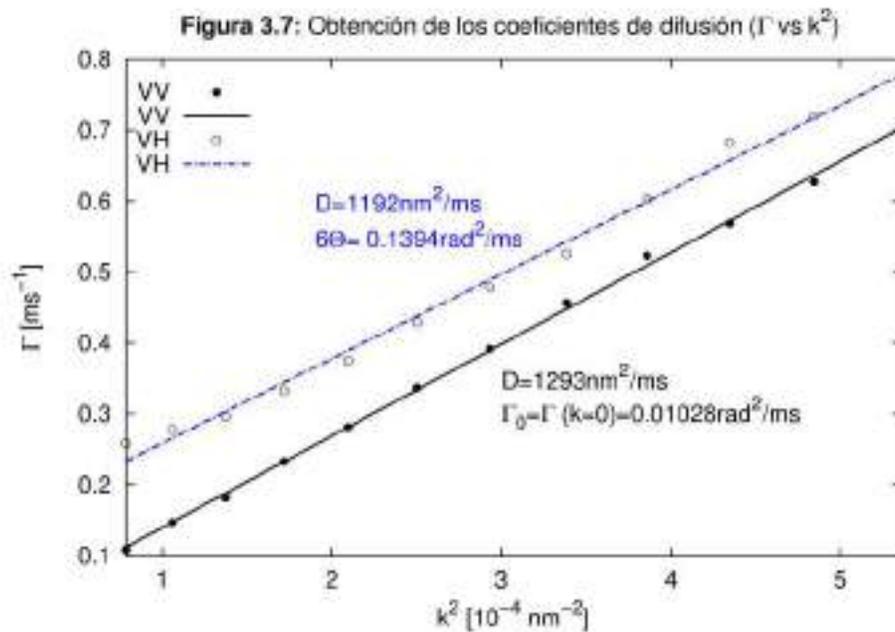


Figura 3.7: Las rectas son el ajuste a los resultados experimentales de una ecuación de la forma $Dt+C$ donde D es el coeficiente de autodifusión a tiempos cortos traslacional y C , para el arreglo VH es 6Θ (seis veces el coeficiente de difusión rotacional) y para el arreglo VV es una constante del orden de cero. Se observa que D obtenido con el arreglo VV y el obtenido del arreglo VH difieren por $101\text{nm}^2/\text{ms}$, es decir, en un 7.8%

De la figura 3.7 para la configuración VV se tiene que la pendiente de la recta de ajuste y por tanto el valor del coeficiente de difusión traslacional a tiempos cortos es de $D_s = 1.293 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$. Por su parte del ajuste a los datos obtenidos de la configuración VH se tiene que el coeficiente de difusión traslacional a tiempos cortos es $D_s = 1.192 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ y como el corte con el eje de las ordenadas es $6\Theta = 139.41 \text{rad}^2/\text{s}$, el coeficiente de difusión rotacional es $\Theta = 23.24 \text{rad}^2/\text{s}$. La diferencia entre las pendientes de las rectas de ajuste y por tanto entre los valores de los coeficientes de difusión

traslacional a tiempos cortos obtenidos con ambos arreglos de polarización es del 7.8%.

En la figura 3.7 se observa que el punto correspondiente a la medición a 30° en el arreglo de polarización VH se encuentra por encima de la tendencia del resto de los puntos. Para ver el impacto de esta medición se hizo un ajuste prueba excluyendo los datos de 30° en el arreglo de polarización VH. Del ajuste se obtuvo una recta con pendiente de $1225\text{nm}^2/\text{s}$ y corte 0.127393 , es decir, la diferencia entre los valores del coeficiente de difusión translacional obtenido del arreglo VV y VH es del 5.3%. Resulta evidente que la diferencia para este intervalo angular es menor que el caso reportado en la figura 3.5, lo cuál nos indica la importancia de contar con información confiable a bajos ángulos.

Como la medición de los coeficientes de difusión translacional a tiempos cortos para los dos arreglos de polarización es resultado de un proceso estadístico, el valor para este coeficiente más confiable es el obtenido con el arreglo de polarización en la configuración VV. Esto se debe a que para esta configuración la intensidad de luz que llegaba al detector era más alta para el barrido angular completo y el ruido en la señal era menor. A pesar de que la estadística para el arreglo VH se mejoró con repeticiones y aumentando el tiempo de observación de cada medición, en la figura 3.2 se observa que no para todos los ángulos de dispersión las funciones de correlación se perfilaba por completo a uno. Lo anterior termina por impactar en los resultados de la figura 3.5 donde se observa que los datos que son resultado de las mediciones a los ángulos más grandes y más pequeños se separan de la recta que podría trazarse con el resto de la información experimental.

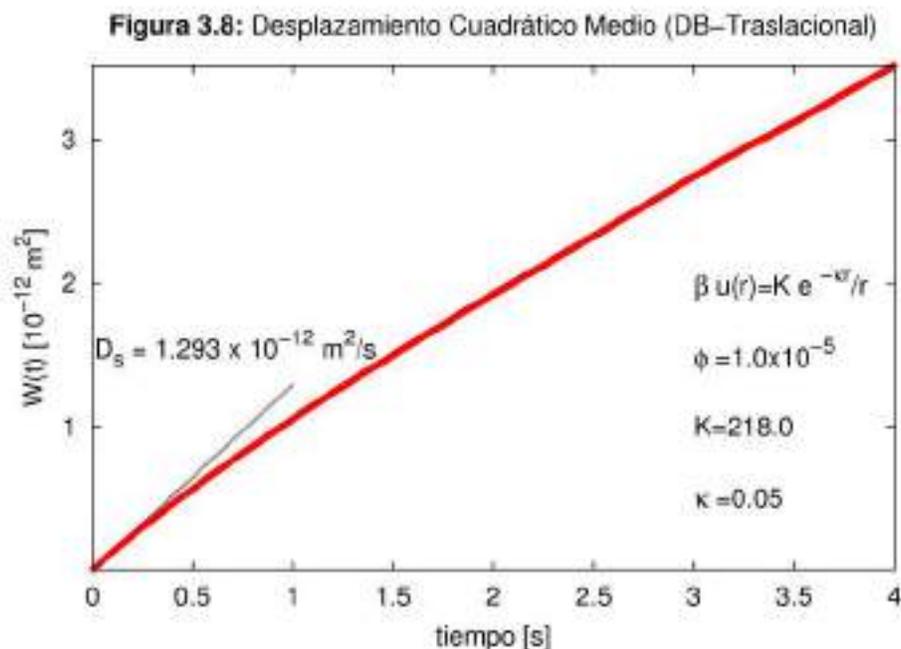


Figura 3.8: Desplazamiento cuadrático medio translacional obtenido de la simulación con DB con un potencial de interacción tipo Yukawa con parámetros de interacción dados en el cuadro de la gráfica, reescalado con D_s dado en el cuadro de la gráfica y con $r=176 \text{ nm}$

En la figura 3.8 se presentan los resultados del desplazamiento cuadrático medio obtenido de la simulación con DB con un modelo de interacción de Yukawa con una constante inversa de Debye $\kappa=0.05$ y la amplitud del potencial $K=218$ ambas adimensionalizadas por el radio de las partículas brownianas $r=176.02\times 10^{-9}m$. El desplazamiento cuadrático medio fue debidamente reescalado con el coeficiente de autodifusión a tiempos cortos y con el radio de las partículas brownianas.

En la figura 3.8 se observa que la gráfica del desplazamiento cuadrático medio traslacional es casi una recta, salvo por una pequeña curvatura que se hace evidente en ~ 0.5 segundos. Esta curvatura se debe a las interacciones entre las partículas por el potencial de interacción, cuanto mayor es la curvatura, más relevantes son las interacciones entre partículas. En este caso se observa que la curvatura es apenas apreciable, esto se debe principalmente a la baja concentración del sistema $\Phi=1\times 10^{-5}$.

En la figura 3.9 se presentan los resultados del desplazamiento cuadrático medio de los grados de libertad rotacional de la simulación (DB). En ella se observa que la curvatura de la gráfica del desplazamiento cuadrático medio rotacional es muy evidente en esta escala. En este caso la curvatura de la gráfica es resultado de que la “punta del vector” que indica la orientación de cada una de las partículas coloidales está confinado a la superficie de la esfera.

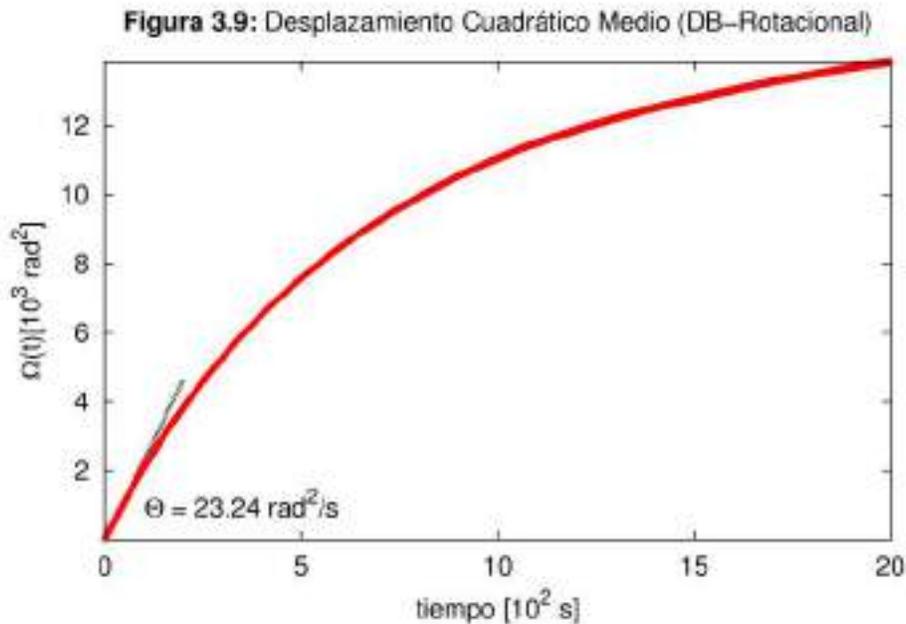


Figura 3.9: Desplazamiento cuadrático medio rotacional obtenido de la simulación con DB en difusión libre (sin considerar interacciones), debidamente reescalado con el coeficiente de difusión rotacional Θ dado en el cuadro de la gráfica.

Ya que las figuras 3.8 y 3.9 se encuentran en escalas distintas de tiempo es complicado decir en cuál de las dos juegan un papel importante las interacciones.

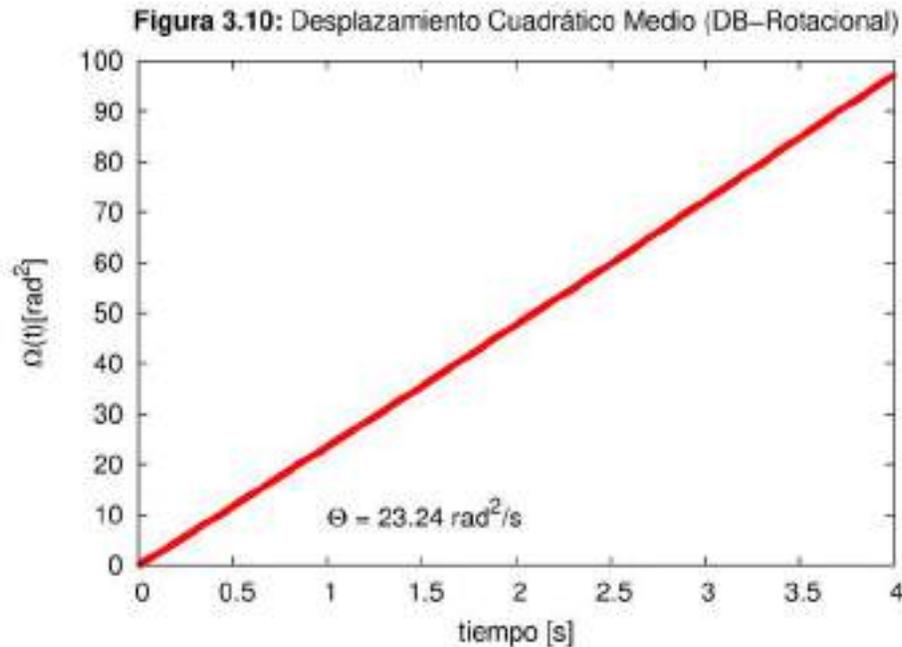


Figura 3.10: Desplazamiento cuadrático medio rotacional obtenido de la simulación con DB para grados de libertad rotacionales, reescalado con Θ .

En la figura 3.10 se observa la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio para el mismo intervalo temporal que el desplazamiento cuadrático medio traslacional mostrado en la figura 3.8. En esta escala de tiempo se observa que el desplazamiento cuadrático medio rotacional tiene un comportamiento lineal, lo cual, es resultado de que para el caso de la rotación no se incluyeron interacciones.

Es importante mencionar que el desplazamiento cuadrático medio rotacional presenta el comportamiento no lineal a tiempos mucho más grandes que el movimiento traslacional. Esto se hace evidente al observar la figura 3.10 en donde se muestra el movimiento rotacional para el mismo intervalo de tiempo que el movimiento traslacional en la figura 3.8. Esta diferencia se debe a que el proceso de difusión en el caso traslacional tiene presentes interacciones débiles y el proceso de difusión rotacional es difusión libre hasta que por la forma en la que se determina la orientación de las partículas coloidales se tiene “una limitación espacial” para la difusión.

Una vez obtenidos tanto los resultados experimentales como los de la simulación no queda sino hacer la comparación entre estos para validar los modelos planteados.

En la figura 3.11 se contrastan los resultados del desplazamiento cuadrático medio traslacional obtenido de DB (figura 3.8) con el desplazamiento cuadrático medio experimental construido con el coeficiente de difusión traslacional experimental. Donde el desplazamiento cuadrático medio obtenido de DB para los grados de libertad traslacionales con un modelo de interacción de Yukawa con los parámetros de interacción dados en el cuadro de la gráfica fue debidamente reescalado con el tiempo de autodifusión y con el radio de las partículas brownianas. Éste se compara con una recta de corte en el origen y pendiente el coeficiente de autodifusión traslacional (D_s) experimental obtenido de DDLS.

La comparación del desplazamiento cuadrático medio traslacional se hace con una recta por la forma en la que el desplazamiento cuadrático medio se calcula a partir del modelo para partículas esféricas: para tiempos cortos el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio es lineal. Adicionalmente, en la figura 3.11, la comparación se hace sobre un intervalo de tiempo restringido [0 ms : 10 ms], pues en la figura 3.3 se observa que el tiempo de decaimiento de las funciones de correlación de intensidades se da de ~0.01ms a ~10 ms. Esto significa que la recta trazada con el coeficiente de difusión traslacional experimental tiene sentido hasta 10 ms y puede ser comparada con la simulación únicamente en este intervalo.

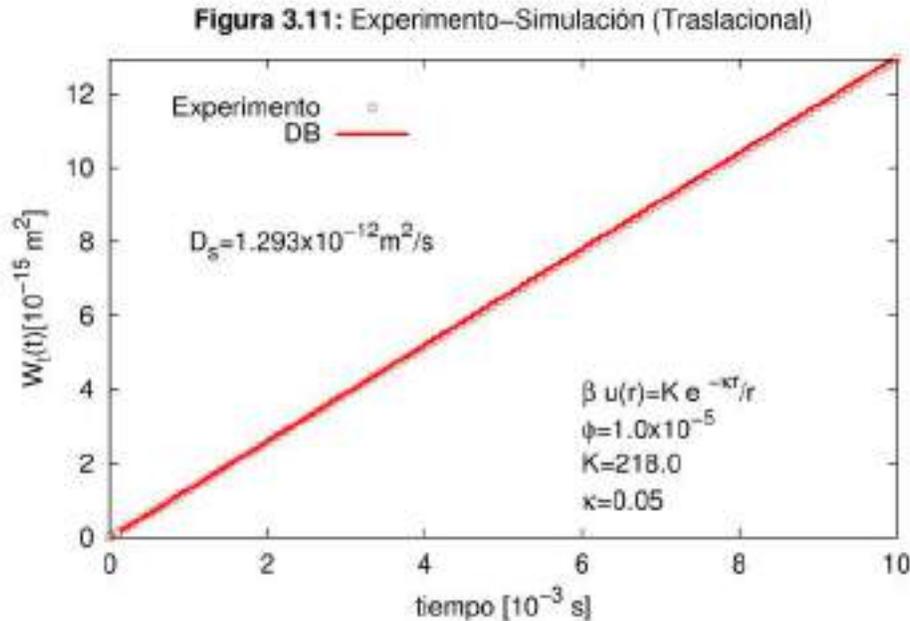


Figura 3.11: Comparación experimento-simulación (traslacional)

En la figura 3.11 se puede observar que el desplazamiento cuadrático medio traslacional obtenido por la simulación con DB y la estimación experimental del coeficiente de difusión traslacional se

superponen para el régimen de tiempos de interés.

Los valores del potencial utilizados en la simulación que da como resultado la figura 3.11 se obtuvieron de manera aproximada puesto que no se conoce la concentración de iones en el agua y por tanto no se puede conocer con exactitud el grosor de la longitud inversa de Debye (ec. 2.4b). Por otro lado, de los valores experimentales obtenidos en el capítulo I, se estimó que el valor de la amplitud del potencial de interacción debería ser $K=218$. Posteriormente, con el valor de K fijo, se comparó el desplazamiento cuadrático medio obtenido con DB con el experimental variando sistemáticamente el valor del parámetro relacionado con la longitud inversa de Debye, ($ZK= \kappa \cdot d$, con κ la longitud inversa de Debye y d el diámetro de las partículas coloidales), de lo que se encontró que éste debería de estar entre $ZK=0.05$ y $ZK=0$, para este trabajo se tomó como $\kappa=0.05$. Finalmente, de la referencia [16] se tomó $\epsilon_r=80$ y usando este valor en la expresión 2.4b con el valor anteriormente elegido para la longitud inversa de Debye se encontró que la concentración de iones del sistema debería de andar del orden de $n=1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3$, lo cuál es consistente con la hipótesis de una concentración baja de iones libres en el solvente.

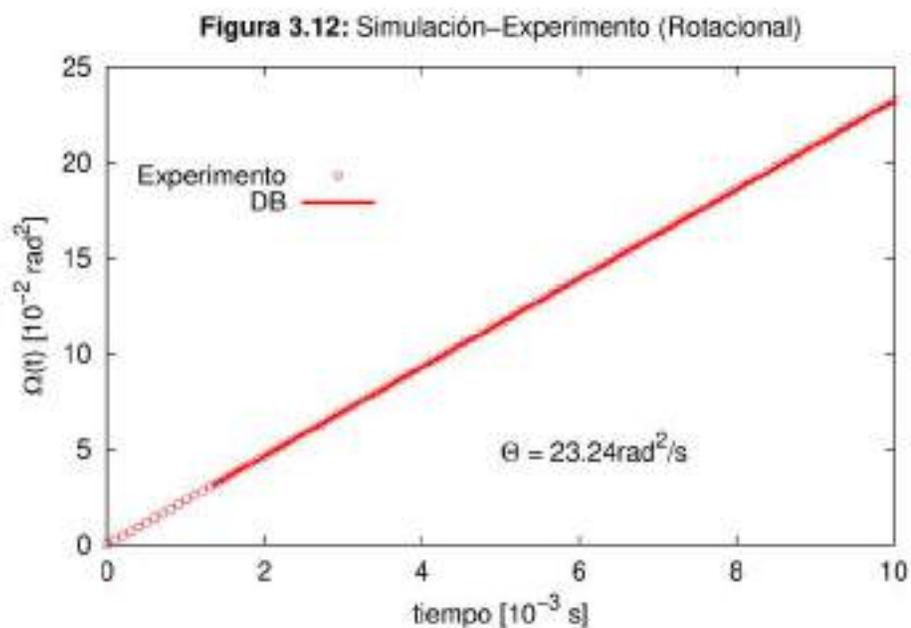


Figura 3.12: Comparación simulación-experimento (Rotacional)

En la figura 3.12 se observa el contraste entre los resultados del desplazamiento cuadrático medio rotacional obtenido de la simulación con DB sin interacciones y el coeficiente de difusión rotacional

experimental. El desplazamiento cuadrático medio rotacional se graficó debidamente reescalado con el tamaño de las partículas coloidales y el tiempo de autodifusión rotacional (el tiempo que le toma a una partícula browniana dar una vuelta completa) y se graficó una línea recta cuya pendiente es el coeficiente de difusión rotacional y corte en el origen. Al igual que en la parte traslacional, por el tiempo de decaimiento de las funciones de correlación de intensidades en la configuración VH (~10ms), se restringió la comparación de la simulación con la recta experimental a 10 ms.

En la figura 3.12 se observa que el desplazamiento cuadrático medio obtenido de la simulación con DB para grados de libertad rotacionales se empalma con el resultado obtenido para el coeficiente de difusión rotacional experimental (DDLS) en el régimen de tiempos de interés. Esto significa que la difusión rotacional a tiempos cortos (~10ms) de las partículas coloidales se puede aproximar como difusión libre, ya que para el caso de la simulación no se incluyó un potencial de interacción que afectara los grados de libertad rotacionales. Es decir, el movimiento rotacional de las partículas a la concentración estudiada y para tiempos del orden de 10ms se debe básicamente a la interacción de las partículas coloidales con las partículas del solvente (agua).

IV. Conclusiones

De las mediciones experimentales con dispersión de luz depolarizada, se obtuvieron las funciones de correlación de intensidades de luz dispersada. A éstas se les ajustó una exponencial simple, de donde se extrajeron los coeficientes de difusión rotacional y traslacional. Adicionalmente de las funciones de correlación se obtuvo el tamaño de las partículas brownianas haciendo uso de la aproximación por cumulantes. De manera complementaria, se midió el potencial zeta de dichas partículas de donde se observó que éstas se encuentran cargadas negativamente.

De la simulación con DB con un modelo de interacción tipo Yukawa (sistema diluido y tiempos cortos) al cual se le incorporaron grados de libertad rotacionales sin interacción se obtuvieron el desplazamiento cuadrático medio traslacional y rotacional respectivamente. Como todas las entradas y cálculos internos de la simulación se encuentran adimensionalizados con el radio de las partículas coloidales, los desplazamientos cuadráticos medios obtenidos de la simulación requieren ser reescalados de manera adecuada, con el tamaño de las partículas y con los tiempos de autodifusión encontrados en el experimento.

Finalmente, se compararon los resultados experimentales a través de los coeficientes de difusión traslacional y rotacional con los desplazamientos cuadráticos medios obtenidos de la simulación debidamente escalados. Como se pudo observar en las figuras 3.11 y 3.12, dicha comparación fue satisfactoria tanto para el desplazamiento cuadrático medio traslacional como para el rotacional. Luego tanto el modelo de interacción de Yukawa para el movimiento traslacional, como la interacción libre para la parte rotacional de las partículas brownianas del sistema estudiado son adecuadas para la suspensión coloidal estudiada en el capítulo I en la aproximación de tiempos cortos.

Se obtuvo el valor del coeficiente de difusión traslacional a partir de las mediciones de cada uno de los arreglos de polarización de manera independiente. Los valores de los coeficientes difieren por un 7.8% tomando las mediciones del intervalo angular 30° a 85° en el arreglo de polarización VV y del intervalo angular 30° a 80° en VH. La diferencia porcentual entre los valores obtenidos con ambos arreglos está dentro de lo aceptable aunque puede disminuir aumentando las mediciones, el tiempo de cada una de ellas y haciendo un barrido angular más fino para ángulos chicos.

El hecho de que la simulación haya coincidido con los resultados experimentales en el caso de la parte rotacional del problema no implica que no haya interacciones de tipo rotacional entre las partículas o bien que el movimiento rotacional y traslacional efectivamente sean independientes uno del otro. Lo que significa es que a la concentración con la que se trabajó, la interacción por el hecho de que las partículas están rotando es despreciable, por lo que el movimiento traslacional y rotacional se pueden estudiar por separado a esta concentración. Para poder hacer un análisis de la interacción rotacional entre las partículas coloidales estudiadas en este trabajo de tesis es necesario trabajar con soluciones más concentradas.

Después de un trabajo de tesis donde principalmente se usa el hecho de que se tienen del orden de 10^{23} partículas de agua y partículas coloidales moviéndose en constante interacción es posible entender la complejidad de los procesos naturales. Así mismo es posible entender la importancia de los modelos que ayudan a centrarse en las partes medulares de los problemas. Modelos que con la ayuda de las computadoras, montajes experimentales y desarrollos teóricos, nos permiten aproximarnos a la realidad y predecir lo que ocurrirá en determinados procesos de la naturaleza sin necesidad de conocer a detalle cada una de sus componentes. Por ejemplo, en este caso, tener muchas partículas con comportamientos que presentan regularidades es ventajoso, pues se puede hacer un análisis estadístico para describir al sistema completo.

Ya que el desarrollo teórico de los problemas físicos es una parte fundamental en el desarrollo de la ciencia, se pretende continuar con el trabajo de esta tesis desde un enfoque de esta naturaleza. Particularmente buscar un modelo de interacción adecuado para la parte rotacional en sistemas más concentrados y validarlo usando resultados tanto de simulación como experimentales. Así como generar modelos para a partir de sistemas similares a éste encontrar las características fundamentales de sistemas coloidales más complejos o para sistemas donde la acción de campos externos juega un papel importante en la descripción del sistema.

V. Referencias

- [1] Einstein, Albert. *Investigations on The Theory of Brownian Movement*. New York: Dover (1956)
- [2] Braun, Eliezer. *Un movimiento en Zigzag*. Fondo de Cultura Económica, (2001 primera reimpresión segunda edición)
- [3] Hecht, Eugene. *Optics*. Addison Wesley, Pearson Education. 4a edición. San Francisco, CA (2002)
- [4] Pusey, P.N. en *Liquids, Freezing and Glass Transition*. Eds. J P Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin, (North-Holland, Amsterdam, 1991)
- [5] Dhont, Jan K. G. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier. (1996)
- [6] H. Löwen. *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 4041201 (2008)
- [7] Berne Bruce J.; Pécora Robert. *Dynamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biology and Physics*. Dover. New York (2000)
- [8] Díaz Leyva, Pedro. *Difusión Translacional y Rotacional de Trazadores Coloidales en Geles*. Tesis de Doctorado en Ciencias (Física). Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 26 de Agosto de 2004.
- [9] Quirantes, A.; Ben-Taleb, A.; Delgado, A. V. *Determination of size/shape parameters of colloidal ellipsoids by photon correlation spectroscopy*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 119 (1996)
- [10] Manual del equipo de dispersión de luz ALV-5000/E. <http://alvgmbh.de>
- [11] Manual del Zetámetro ZetaPlus de Brookhaven Instruments Corporation . <http://www.bic.com>

- [12] Ermark, Donald L.; McCammon, J. A. *Brownian Dynamics with Hydrodynamic Interactions*. J. Chem. Phys. Vol. 69, No 4. (1978)
- [13] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press. New York Oxford University press. (1987)
- [14] Alavi, F. N. y Jones, R.B. *Rotational diffusion of a tracer colloid particle: IV Brownian dynamics with wall effects*. Physica A. Vol. 187 pp. 436-455 (1992)
- [15] McQuarrie, Donald A. *Statistical Mechanics*. University Science Books. Sausalito, California. (2000)
- [16] Gaylor, K. J.; Snook, I. K.; van Megen, W. J.; Watts, R O. *Dynamics of colloidal systems: time-dependent structure factors* . J. Phys. A: Math. Gen. 13 2513 (1980)

VI. Apéndices

6.1 Código de simulación

6.1.1 Configuración inicial traslacional

```
PROGRAM CONFIGINI
!   PROGRAMA PARA CONSTRUIR UNA CONFIGURACION INICIAL ALEATORIA
!   EN UNA CELDA DE SIMULACION DE LONGITUD BOXL

PARAMETER (N=500)
    IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
    DIMENSION X(N), Y(N), Z(N)
    PARAMETER (PI=3.1415927)

OPEN(10,FILE='ini.dat',STATUS='UNKNOWN')

NP=N
    PHI=0.00044
    DENS=6.D0*PHI/PI
    A=1.0/3.0
    BOXL=(NP/DENS)**A

!   WRITE(*,*)'DAME TRES SEMILLAS ENTERAS ARBITRARIAS'
!   READ(*,*)ISEED1,ISEED2,ISEED3
    ISEED1=4568908
    ISEED2=7840
    ISEED3=75398

DO 10 I=1,NP

!Se inicia generando aleatoriamente tres números reales en el intervalo [0,1]
! y restándole 0.5 a cada uno de ellos

2   R=ranf(iseed1)-0.5d0
    S=ranf(iseed2)-0.5D0
    T=ranf(iseed3)-0.5D0

!se multiplica cada uno de los números obtenidos anteriormente por el tamaño de la celda de simulación
! con el propósito de acomodar a las partículas en una posición aleatoria dentro de la caja de la simulación
! tomando como origen de coordenadas el centro de la celda

    X(I)=R*BOXL
    Y(I)=S*BOXL
    Z(I)=T*BOXL

! se verifica que no haya traslapos, entre la partícula que se acaba de colocar y las que ya se encontraban
! en la caja de simulación para lo cuál se calcula la distancia entre sus centros

DO 9 J=1,I-1

    xij=X(I)-X(J)
    yij=Y(I)-Y(J)
    zij=Z(I)-Z(J)
```

```
RO=(xij)**2+(yij)**2+(zij)**2
```

! si la distancia entre los centros es menor que 1, es decir que el diámetro de éstas, entonces se descarta ésta
! posición para la partícula y se regresa al inicio del código para generarle una nueva posición

```
IF (RO.LE.1.0) THEN  
  WRITE(*,*)'traslape',I,J  
  GO TO 2  
ENDIF
```

```
9  CONTINUE
```

! de no haber traslapes entonces se guarda la posición de la partícula y se acomoda la siguiente
! partícula dentro de la caja de simulación

```
WRITE(10,*)SNGL(X(I)),SNGL(Y(I)),SNGL(Z(I))
```

```
10  CONTINUE
```

```
WRITE(*,*)'LONGITUD DE LA CELDA = ', BOXL
```

```
STOP  
END
```

```
REAL FUNCTION RANF ( DUMMY )
```

```
! *****  
! ** RETURNS A UNIFORM RANDOM VARIATE IN THE RANGE 0 TO 1. **  
! ** **  
! ** ***** **  
! ** ** WARNING ** **  
! ** ***** **  
! ** ** **  
! ** GOOD RANDOM NUMBER GENERATORS ARE MACHINE SPECIFIC. **  
! ** PLEASE USE THE ONE RECOMMENDED FOR YOUR MACHINE. **  
! *****
```

```
INTEGER L, C, M  
PARAMETER ( L = 1029, C = 221591, M = 1048576 )
```

```
INTEGER SEED, DUMMY  
! REAL DUMMY  
SAVE SEED  
DATA SEED / 0 /
```

```
! *****  
SEED = MOD ( SEED * L + C, M )  
RANF = REAL ( SEED ) / M  
  
RETURN  
END
```

6.1.2 Configuración inicial rotacional

```

PROGRAM CONFIGINI_ROT
!   Programa para construir una configuración inicial aleatoria
!   de los vectores unitarios de rotación de moléculas ópticamente
!   anisotrópicas

PARAMETER (N=500)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  DIMENSION X(N), Y(N), Z(N)
  PARAMETER (PI=3.1415927)
  external zran
  OPEN(10,FILE='inirot.dat',STATUS='UNKNOWN')

  NP=N

!   WRITE(*,*)'DAME TRES SEMILLAS ENTERAS ARBITRARIAS'
!   READ(*,*)ISEED1,ISEED2,ISEED3
  ISEED1=4568908
  ISEED2=7840
  ISEED3=75398

  DO 10 I=1,NP

!   Se coloca aleatoriamente

  R=zran(iseed1)-0.5D0
  S=zran(iseed2)-0.5D0
  T=zran(iseed3)-0.5D0

  X(I)=R
  Y(I)=S
  Z(I)=T

  xij=X(I)
  yij=Y(I)
  zij=Z(I)

  RO=DSQRT((xij)**2+(yij)**2+(zij)**2)

  X(I)=X(I)/RO
  Y(I)=Y(I)/RO
  Z(I)=Z(I)/RO

  WRITE(10,*)SNGL(X(I)),SNGL(Y(I)),SNGL(Z(I))

10  CONTINUE

  STOP
  END

FUNCTION ZRAN(ISEED)

!*****

!   GENERADOR DE NUMEROS ALEATORIOS

```

! computers in physics
! vol. 8, No. 1 (1994) pag.117

```
implicit real*8 (a-h,o-z)  
common/semillas/iseed3,iseed2,iseed1
```

```
mzran=iseed3-iseed1  
if(mzran.lt.0) mzran=mzran+2147483579
```

```
iseed3=iseed2  
iseed2=iseed1  
iseed1=mzran
```

! n=6906*n+1013904243

```
iseed=ishft(3533*ishft(iseed,-16)+iand(iseed,65535),16)+3533*iand(iseed,65535)
```

```
mzran=mzran+iseed
```

```
zran=.5+.2328306d-9*mzran
```

```
return
```

```
end
```

6.1.3 Programa Principal

```
PROGRAM DIFUSION
```

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
```

! Aquí se indica el número de partículas con las que se trabajara, para hacer la matriz de configuración del
! tamaño adecuado

```
PARAMETER (NN1=510)  
PARAMETER (NN2=4000)
```

! Se recomienda verificar el valor de NENER después de la primera corrida

```
PARAMETER (NENER=400000)  
EXTERNAL ZRAN
```

! Matrices de configuración de las posiciones de los vectores

```
DIMENSION CX(nn1,nn2),CY(nn1,nn2),CZ(nn1,nn2)
```

```
COMMON /POS1/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1)  
COMMON /POS2/ XR(NN1),YR(NN1),ZR(NN1)  
COMMON /FUERZAS/ FX(NN1),FY(NN1),FZ(NN1)  
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,A,ZK,BOXL,NP,NS  
COMMON/SEMILLAS/iseed3,iseed2,iseed1
```

! Semillas para la generación de números aleatorios

```
ISEED =4356  
ISEED1=2874  
ISEED2=97362  
ISEED3=2341  
PI=4.D0*DATAN(1.D0)
```

! el NS (Nstep) es la cantidad de veces que se mueven las partículas

```
NS=500000
```

!Este es el tiempo de paso traslacional, que es el tiempo que le toma a una partícula moverse su diámetro

DTT=0.0005

!Este es el tiempo de paso rotacional

DTR=0.00001

!Este es el factor de densidad reducida

PHI=1.5D-5

DENS=6.D0*PHI/PI

NP=500

A=218.D0

ZK= 0.05D0

NFREC=25

AA=1.D0/3.D0

A=A*EXP(ZK)

KI=0

KI2=0 ! Cuantas configuraciones almacenadas lleva

NFREC2=25

SIG=1.D0

BOXL=((1.D0*NP)/DENS)**AA

RCUT=BOXL/2.D0

VAR=SQRT(2.D0*DTT)

VAR2=SQRT(2.D0*DTR)

! LECTURA DE LA CONFIGURACIÓN INICIAL

OPEN (10,FILE='ini.dat',STATUS='unknown')

! PARA LOS VECTORES UNITARIOS DE ROTACION

OPEN (11,FILE='inirot.dat',STATUS='unknown')

OPEN (12,FILE='cfin10.dat',STATUS='unknown')

OPEN (13,FILE='crotfin10.dat',STATUS='unknown')

OPEN (14,FILE='trazarot10.dat',STATUS='unknown')

DO 1 I=1, NP

READ(10,*) XR(I), YR(I), ZR(I)

X(I)=XR(I)

Y(I)=YR(I)

Z(I)=ZR(I)

READ(11,*) XN(I), YN(I), ZN(I)

1 CONTINUE

L=1

! Se calculan las fuerzas de interacción para la configuración inicial

CALL FRZAS(L)

! MOVIMIENTO BROWNIANO

do 20 L=1, NS

DO 25 I=1, NP

!Algoritmo de Ermak para el desplazamiento

!Ermak y McCammon, J. Chem. Phys. Vol. 69, 1352 (1978)

!Generación de números aleatorios con distribución Gaussiana

CALL AZARG(iseed,AX)

CALL AZARG(iseed,AY)

```
CALL AZARG(iseed,AZ)
CALL AZARG(iseed,AXN)
CALL AZARG(iseed,AYN)
CALL AZARG(iseed,AZN)
```

! A trasladar las partículas según la ec. de Langevin sobreamortiguada
! Algoritmo de Ermak para el desplazamiento
! Ermak y McCammon, J. Chem. Phys, Vol. 69, 1352 (1978)

```
X(I)=X(I)+FX(I)*DT+VAR*AX
Y(I)=Y(I)+FY(I)*DT+VAR*AY
Z(I)=Z(I)+FZ(I)*DT+VAR*AZ

XR(I)=XR(I)+FX(I)*DT+VAR*AX
YR(I)=YR(I)+FY(I)*DT+VAR*AY
ZR(I)=ZR(I)+FZ(I)*DT+VAR*AZ
```

! **CONDICIONES PERIÓDICAS**

```
X(I)=X(I)-BOXL*DNINT(X(I)/BOXL)
Y(I)=Y(I)-BOXL*DNINT(Y(I)/BOXL)
Z(I)=Z(I)-BOXL*DNINT(Z(I)/BOXL)
```

! A rotar las partículas en base a la ecuación de Langevin de rotación
! sobreamortiguada de Jones y Alavi

```
XN(I)=XN(I)+(ZN(I)*AYN-YN(I)*AZN)*VAR2
YN(I)=YN(I)+(XN(I)*AZN-ZN(I)*AXN)*VAR2
ZN(I)=ZN(I)+(YN(I)*AXN-XN(I)*AYN)*VAR2
```

! Como en general la rotación aleatoria produce vectores no unitarios

```
WNORM=DSQRT(XN(I)**2+YN(I)**2+ZN(I)**2)
XN(I)=XN(I)/WNORM
YN(I)=YN(I)/WNORM
ZN(I)=ZN(I)/WNORM

IF (I.EQ.1)then
  WRITE(14,*)SNGL(XN(I)),SNGL(YN(I)),SNGL(ZN(I))
ENDIF
```

! *****
! Concluye la interacción sobre partículas tanto en rotación como en traslación
! *****

25 CONTINUE

! Decidiendo si guardamos las configuraciones de equilibrio en las matrices
! CX,CY,CZ,CNX,CNY,CNZ

```
xmod=mod(L,nfrec)
```

! Condición de termalización

```
if(xmod.eq.0.0 .and.L.GT.NENER)then
```

! en la siguiente línea me aseguro de que las partículas se siguen moviendo,
! aquí se detiene el programa si el número de paso es mayor que NS

```
if(L.LE.NS)then
```

```

ki2=ki2+1
do 30 i=1,np
    CX(I,KI2)=XR(I)
    CY(I,KI2)=YR(I)
    CZ(I,KI2)=ZR(I)
    CNX(I,KI2)=XN(I)
    CNY(I,KI2)=YN(I)
    CNZ(I,KI2)=ZN(I)
30 CONTINUE
ENDIF
ENDIF

```

! Calculando las propiedades de la fuerza que actúa sobre cada una de las partículas de la configuración

```
CALL FRZAS(L)
```

! Configuraciones finales

```

IF(L.EQ.NS)THEN
DO I=1,NP,1
WRITE(12,*)SNGL(X(I)),SNGL(Y(I)),SNGL(Z(I))
WRITE(13,*)SNGL(XN(I)),SNGL(YN(I)),SNGL(ZN(I))
ENDDO
ENDIF

```

20 CONTINUE

! Calculando las propiedades

```

CALL WDT(CX,CY,CZ,KI2,DTT,NFREC2)
CALL WDTR(CNX,CNY,CNZ,KI2,DTR,NFREC2)
STOP
END

```

```

! *****
! SUBROUTINA PARA EL CÁLCULO DEL DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO
! Y COEFICIENTE DE DIFUSIÓN (TRASLACIONAL)
! *****

```

```

SUBROUTINE WDT(CX,CY,CZ,KI,DT,NFREC)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PARAMETER (NN1=510)
PARAMETER (NN2=4000)
DIMENSION CX(NN1,NN2),CY(NN1,NN2),CZ(NN1,NN2)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,A,ZK,BOXL,NP,NS

```

```

! *****
! TIEMPO ENTRE CONFIGURACIONES ALMACENADAS, LOS TIEMPOS
! INTERMEDIOS NO SE ALMACENAN PERO SI SE CALCULAN
! *****

```

```

TIM=REAL(NFREC)*DT
OPEN(50,file='wdt.dat',STATUS='UNKNOWN')
DO 10 I=1,KI-1

```

```

NTMAX=KI-I
WTX=0.d0
WTY=0.d0
WTZ=0.d0
WT= 0.d0

DO L=1,NP
    DO J=1,NTMAX
        WTX=WTX+( CX(L,I+J)-CX(L,J) )**2
        WTY=WTY+( CY(L,I+J)-CY(L,J) )**2
        WTZ=WTZ+( CZ(L,I+J)-CZ(L,J) )**2
    ENDDO
ENDDO

TIME=TIM*REAL(I)
WT=(WTX+WTY+WTZ)/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/6.D0
DIF=WT/TIME

WRITE(50,20)TIME,DIF,WT

```

! Esta instrucción corta el cálculo del desplazamiento cuadrático medio

```

if(time.gt.10)goto 11

```

```

10 ENDDO
20 format(3(2x,f10.5))
11 CLOSE(50)
RETURN
END

```

! *****

```

SUBROUTINE FRZAS(L)

```

! *****

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

```

```

PARAMETER (NN1=510)

```

```

COMMON /FUERZAS/ FX(NN1),FY(NN1),FZ(NN1)

```

```

COMMON /POS1/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1)

```

```

COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,A,ZK,BOXL,NP,NS

```

```

open (41,file='epgayloracuna808.dat', STATUS='UNKNOWN')

```

```

ENPOT=0.d0

```

```

do 5 i=1,np

```

```

    fx(i)=0.d0

```

```

    fy(i)=0.d0

```

```

    fz(i)=0.d0

```

```

5 continue

```

```

do 3 i=1,NP-1

```

```
FXI=fx(i)
FYI=fy(i)
FZI=fz(i)
```

```
DO 2 J=I+1,NP
```

```
  XIJ=X(i)-X(j)
  YIJ=Y(i)-Y(j)
  ZIJ=Z(i)-Z(j)
```

! Convención de imagen mínima

```
  XIJ=XIJ-BOXL*DNINT(XIJ/BOXL)
  YIJ=YIJ-BOXL*DNINT(YIJ/BOXL)
  ZIJ=ZIJ-BOXL*DNINT(ZIJ/BOXL)

  RIJ=SQRT(XIJ**2+YIJ**2+ZIJ**2)
```

! Inicia la especificación del modelo de potencial del cual se deriva la fuerza
! de interacción entre las partículas

```
  IF(RIJ.LE.1.D0)THEN
    write(*,*)'traslape',i,j
    STOP
```

!

```
  ENDIF
```

```
  IF (RIJ.LT.RCUT) THEN
    U=EXP(-ZK*RIJ)
    U2=A*U*(ZK*RIJ+1.D0)/RIJ**3
    ENPOT=(A*U)/RIJ+ENPOT
```

```
    FXIJ=(XIJ)*U2
    FYIJ=(YIJ)*U2
    FZIJ=(ZIJ)*U2
```

```
    FXI=FXI+FXIJ
    FYI=FYI+FYIJ
    FZI=FZI+FZIJ
```

```
    FX(J)=FX(J)-FXIJ
    FY(J)=FY(J)-FYIJ
    FZ(J)=FZ(J)-FZIJ
```

```
  ENDIF
```

```
2    CONTINUE
```

```
    FX(I)=FXI
    FY(I)=FYI
    FZ(I)=FZI
```

```
3  continue
```

! Archivo importante para verificar como termaliza el sistema, se sugiere iniciar
! con una corrida para deducir de ahí el valor de NENER

```
write(41,*)L,ENPOT/REAL(NP)
```

```
RETURN
END
```

```

! *****
! PARA LAS PROPIEDADES DE ROTACION
! *****
! Subrutina para el cálculo del desplazamiento cuadrático medio
! y coeficiente de difusión de rotacional
! *****

```

```

SUBROUTINE WDTR (CNX,CNY,CNZ,KI,DT,NFREC)

```

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

```

```

PARAMETER (NN1=510)

```

```

PARAMETER (NN2=4000)

```

```

DIMENSION CNX(NN1,NN2),CNY(NN1,NN2),CNZ(NN1,NN2)

```

```

COMMON/VALORES/DENS,RCUT,BOXL,NP,NS,A,ZK

```

```

! *****
! Tiempo entre configuraciones almacenadas

```

```

TIM=REAL(NFREC)*DT

```

```

OPEN (50,FILE='wtr10.dat',STATUS='UNKNOWN')

```

```

DO 10 I=1, KI-1

```

```

    NTMAX=KI-I

```

```

    WTX=0.D0

```

```

    WTY=0.D0

```

```

    WTZ=0.D0

```

```

    DO L=1,NP

```

```

        DO J=1,NTMAX

```

```

            WTX=WTX+(CNX(L,I+J)-CNX(L,J))**2

```

```

            WTY=WTY+(CNY(L,I+J)-CNY(L,J))**2

```

```

            WTZ=WTZ+(CNZ(L,I+J)-CNZ(L,J))**2

```

```

        ENDDO

```

```

    ENDDO

```

```

    TIME=TIM*REAL(I)

```

```

    WT=(WTX+WTY+WTZ)/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/4.D0

```

```

    DIF=WT/TIME

```

```

    WRITE (50,*)TIME,DIF,WT

```

```

! IF (TIME.GT.100) GOTO 11

```

```

10 CONTINUE

```

```

!11 CLOSE

```

```

    RETURN

```

```

    END

```

```

! *****
! FUNCIÓN QUE GENERA NÚMEROS ALEATORIOS [0,1]
! *****

```

```

! GENERADOR DE NÚMEROS ALEATORIOS
! computers in physics
! vol. 8, No. 1 (1994) pag.117
FUNCTION ZRAN(ISEED)

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/SEMILLAS/ISEED3,ISEED2,ISEED1

MZRAN=ISEED3-ISEED1

IF(MZRAN.LT.0) MZRAN=MZRAN+2147483579

      ISEED3=ISEED2
      ISEED2=ISEED1
      ISEED1=MZRAN

      ISEED=ISHFT(3533*ISHFT(ISEED,-16)+IAND(ISEED,65535),16) &
&+3533*IAND(ISEED,65535)

      MZRAN=MZRAN+ISEED
      ZRAN=.5+.2328306D-9*MZRAN

RETURN
END

! *****
! Calcula números al azar con distribución Gaussiana
! *****

SUBROUTINE AZARG( ISEED,X )

! *****

! REF:

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
external zran
common/semillas/iseed3,iseed2,iseed1
pi=4.0*atan(1.0)
R=zran(iseed)
S=zran(iseed)
X=SQRT(-2.0*LOG(R))*COS(2.0*PI*S)

RETURN
END

!**** FIN DEL PROGRAMA

```

6.2 Condiciones Periódicas

A continuación se analizará cómo funciona el código que genera las condiciones periódicas en la simulación. Por simplicidad se tomará el caso de las condiciones periódicas de manera unidimensional, de modo que:

$$X' = X - L * \text{DINT}(X/L) \quad (6.1)$$

Donde: X es la posición inicial del centro de masa de la l -ésima partícula browniana

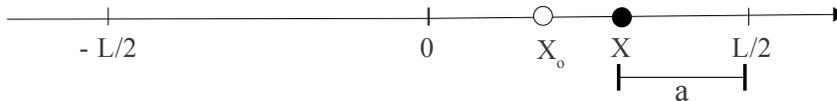
X' es la posición modificada del centro de masa de la l -ésima partícula browniana

L es el tamaño de la caja, i.e. de la celda unitaria.

DINT es el entero más cercano al número que se encuentra entre paréntesis usando doble precisión

Para simplificar el análisis de la ecuación (6.1), se estudiará desde cuatro casos distintos:

CASO I: La partícula se desplaza hacia la derecha de la caja sin salirse, i.e. $0 < X < \frac{L}{2}$.



De la imagen, la posición de la partícula está dada por:

$$X = \frac{L}{2} - a$$

Multiplicando por $\frac{1}{L}$ y usando el hecho de que $0 < a < \frac{L}{2}$ se tiene que

$$0 < \frac{X}{L} < \frac{1}{2}$$

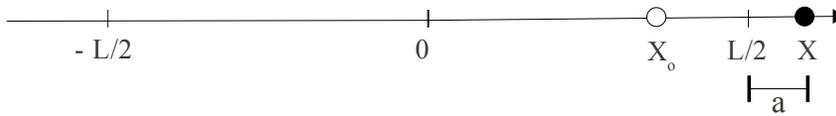
Como se puede ver en la expresión anterior el entero más cercano es 0 por lo que de (6.1):

$$X' = X$$

Tal y como se esperaba, la posición no se ve modificada por las condiciones periódicas ya que la

partícula no se salió de la caja de simulación.

CASO II: La partícula se desplaza hacia la derecha de la caja saliéndose, i.e. $\frac{L}{2} < X < L$.



de esta imagen tenemos que la posición de la partícula después de moverse será:

$$X = \frac{L}{2} + a$$

Multiplicando por $\frac{1}{L}$ y usando el hecho de que $0 < a < \frac{L}{2}$ se tiene que:

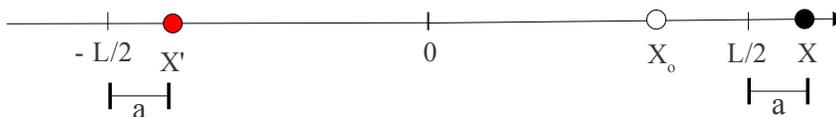
$$\frac{L}{2} < \frac{X}{L} < 1$$

De aquí se tiene que el entero más cercano a $\frac{X}{L}$ es 1, por lo que de (6.1) se tiene que

$$X' = X - L$$

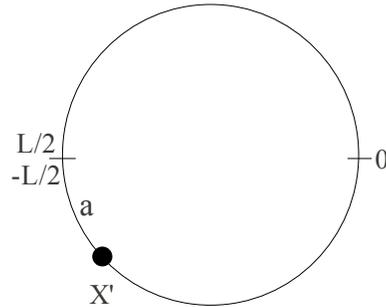
Ahora como $X = \frac{L}{2} + a$, la posición después de aplicar las condiciones periódicas será:

$$X' = -\frac{L}{2} + a$$



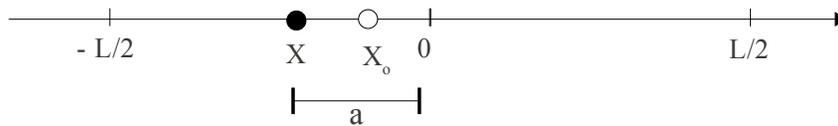
De aquí se puede apreciar que la aplicación de las condiciones periódicas modifica la posición de la

partícula a X' , es decir las condiciones periódicas colocan a la partícula en donde ésta quedaría de estar unidos los dos límites de la caja



de modo que cuando la partícula llega al borde de la caja de simulación pasa inmediatamente de la zona negativa de las X , a la positiva o viceversa. De esta forma la partícula se mantiene dentro de la celda de simulación por lo que no se modifica la concentración.

CASO III: La partícula se desplaza a la izquierda de la caja sin salirse, i.e. $-\frac{L}{2} < X < 0$.



De la imagen se tiene que

$$X = -a$$

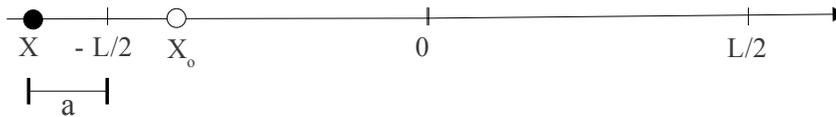
Multiplicando por $\frac{1}{L}$ y usando el hecho de que $0 < a < \frac{L}{2}$ se tiene que:

$$-\frac{L}{2} < \frac{X}{L} < 0$$

De aquí se observa que el entero más cercano a $\frac{X}{L}$ es cero, por lo que de (6.1), se tiene que $X'=X$, es decir la posición de la partícula no se ve modificada por la implementación de las condiciones

periódicas. Al igual que en el CASO I, este resultado era de esperarse puesto que la partícula no salió de la celda de simulación.

CASO IV: La partícula se desplaza a la izquierda de la caja saliéndose, i.e. $-L < X < -\frac{L}{2}$.



De la imagen se tiene que

$$X = -a - \frac{L}{2}$$

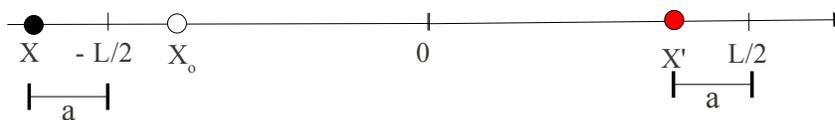
multiplicando por $\frac{1}{L}$ y usando el hecho de que $0 < a < \frac{L}{2}$ se tiene que

$$-1 < X < -\frac{L}{2}$$

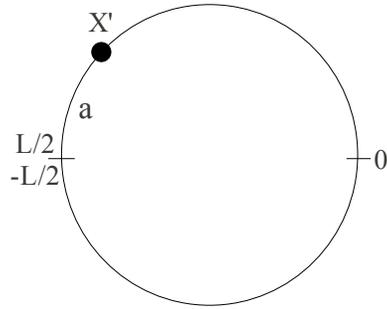
De aquí se observa que el entero más cercano es -1 por lo que de (6.1) se tiene que $X' = X + L$ y como

$X = -a - \frac{L}{2}$ se tiene que la posición de la partícula después de aplicar condiciones periódicas es:

$$X' = \frac{L}{2} - a$$



De manera similar al CASO III la aplicación de las condiciones periódicas modifica la posición de la partícula a X' , colocándola en donde ésta quedaría de estar unidos los dos "límites" de la caja, manteniendo a la partícula dentro de ésta todo el tiempo.



Como se puede observar cada una de las líneas de (6.1) son idénticas y además las coordenadas sobre las que actúan son ortogonales entre sí, por lo que mantienen a las partículas dentro de la celda de simulación de manera similar a como se mantendrían en el modelo planteado en la [Figura 1.2](#).

6.3 Funciones de correlación

Supongamos que tenemos una variable termodinámica $A(t)$ de un sistema en equilibrio, por lo que fluctúa aleatoriamente alrededor de su valor medio dado por

$$\langle A(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt$$

donde T es el tiempo total de medición, t_0 es al tiempo al cual se comienza a medir, t es un tiempo arbitrario entre t_0 y T .

Como la variable está oscilando en el tiempo no necesariamente es igual para dos tiempos dados, digamos t_0 y $t_0+\tau$, tendrá los valores $A(t_0)$ y $A(t_0+\tau)$ respectivamente. Aunque diferentes éstos están relacionados por tratarse de una misma variable de un sistema en equilibrio. Para conocer la relación entre ellos se utiliza lo que se conoce como función de correlación dada por:

$$\langle A(t_0)A(t_0+\tau) \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt A(t)A(t+\tau)$$

Ahora si se divide el tiempo en intervalos $\Delta t \rightarrow 0$ se puede expresar $t = j \Delta t$, $\tau = n \Delta t$, $T = N \Delta t$ donde j, n, N son números enteros positivos, de aquí

$$\langle A(t) \rangle \simeq \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j$$

y tenemos de manera similar que

$$\langle A(t_o) A(t_o + \tau) \rangle \simeq \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j A_{j+N}$$

donde $A_j \equiv A(j \Delta t)$ es el valor de $A(t)$ al inicio del j -ésimo intervalo de tiempo.

6.4 Funciones de correlación de campos $(g_{VV}^{(1)}$ y $g_{VH}^{(1)})$

En este apéndice se seguirá el esquema planteado en la referencia [7] para a partir de la definición de las funciones de correlación de intensidades obtener de manera explícita las ecuaciones (1.16a) y (1.16b).

Por simplicidad, se trabajará con las funciones de correlación $g_{VV}^{(1)}(k, t)$ y $g_{VH}^{(1)}$ sin normalizar y como el análisis sobre ellas es similar se utilizará en vez de los subíndices VV y VH se utilizarán los subíndices if donde i indica la posición con respecto al plano de dispersión del polarizador que se encuentra antes de la muestra de dispersión y f indica la posición con respecto al plano del que se encuentra entre la muestra y el detector.

Como

$$g_{if}^{(1)}(q, t) = \sum_{j=1}^N \langle \alpha_{if}^j(0) \alpha_{if}^j(t) e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]} \rangle \quad (6.2)$$

donde $\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)$ es el desplazamiento de la partícula j en un tiempo t .

Bajo la hipótesis de que la posición del centro de masa y la rotación de la partícula son estadísticamente

independientes

$$g_{if}^{(1)}(q, t) = \sum_{j=1}^N \langle \alpha_{if}^j(0) \alpha_{if}^j(t) \rangle \langle e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]} \rangle$$

como se promedia sobre el ensemble las cantidades $\langle e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]} \rangle$ y $\langle \alpha_{if}^j(0) \alpha_{if}^j(t) \rangle$ son iguales para todas las partículas por lo que son independientes de la suma

$$g_{if}^{(1)}(q, t) = \langle N \rangle \langle \alpha_{if}^j(0) \alpha_{if}^j(t) \rangle \langle e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]} \rangle$$

de (1.10) se tiene que

$$g_{if}^{(1)}(q, t) = F_s \langle N \rangle \langle \alpha_{if}^j(0) \alpha_{if}^j(t) \rangle \quad (6.3)$$

donde F_s es la parte correspondiente al análisis del centro de masa estudiada en el capítulo 2 por lo que

$$F_s = e^{-k^2 D t} \quad (6.4)$$

de aquí vemos que el estudio de la parte rotacional del sistema se reduce al análisis de $\langle \alpha_{if}^j(0) \alpha_{if}^j(t) \rangle$ el cual está en términos del sistema de referencia del laboratorio y requiere ser cambiado a un sistema de referencia anclado a las moléculas. Considerando que el arreglo de dispersión está dispuesto de tal forma que sólo se detecta la dispersión sobre un plano y considerando el hecho de que el plano de dispersión es el plano XY además de que el ángulo de detección cambia. Tenemos que los polarizadores determinan las componentes del campo dispersado. Para el arreglo de polarización VV se tiene que $\hat{n}_i = \hat{n}_f = \hat{k}$ y para el arreglo VH se tiene que $\hat{n}_i = \hat{j}$ y $\hat{n}_f = \hat{k}$ por tanto la ecuación (6.3) queda como sigue

$$g_{VV}^{(1)}(q, t) = F_s(q, t) \langle N \rangle \langle \alpha_{zz}^j(0) \alpha_{zz}^j(t) \rangle \quad (6.5a)$$

$$g_{VH}^{(1)}(q, t) = F_s(q, t) \langle N \rangle \langle \alpha_{yz}^j(0) \alpha_{yz}^j(t) \rangle \quad (6.5b)$$

ahora como la polarizabilidad de las partículas puede escribirse como

$$\alpha_{ij} = n_j \cdot \alpha(t) \cdot n_i \quad (6.6)$$

donde $\alpha(t)$ cambia constantemente en el tiempo y en general está dado por

$$\alpha(t) = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

es el momento de polarización inducido por la radiación.

Las proyecciones de los vectores unitarios en la dirección de polarización en coordenadas esféricas están dados por:

$$\hat{k} = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad \hat{j} = \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \phi \\ -\cos \theta \sin \phi \\ -\cos \theta \end{pmatrix}$$

Luego de la ecuación (6.6) se tiene que

$$\alpha_{VV} = \alpha_{zz} = (\cos \theta, \sin \theta, 0) \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha_{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta$$

$$\alpha_{VH} = \alpha_{yz} = (\sin \theta \sin \phi, -\cos \theta \sin \phi, -\cos \theta) \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$

Como los armónicos esféricos están dados por:

$$Y_{2,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i \phi}$$

se pueden reescribir las expresiones para α_{zz} y α_{yz} como sigue

$$\alpha_{zz} = \alpha + \sqrt{\frac{16\pi}{45}} \beta Y_{2,0}(\theta, \phi) \quad (6.7a)$$

$$\alpha_{yz} = i \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \beta [Y_{2,1}(\theta, \phi) + Y_{2,-1}(\theta, \phi)] \quad (6.7b)$$

Donde: $\alpha \equiv \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$ es un tercio de la traza del tensor de polarizabilidad de la molécula y se le conoce como la parte isotrópica del tensor de polarizabilidad ya que no depende de la orientación de la partícula. Por su parte, el parámetro $\beta \equiv \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ mide la anisotropía de la partícula y es conocido como la parte anisotrópica del tensor de polarizabilidad.

Reescribiendo las expresiones (6.5a) y (6.5b) en términos de (6.7a) y (6.7b) se obtiene:

$$g_{VV}^{(1)}(q, t) = \langle N \rangle \left[\alpha^2 F_s(q, t) + \left(\frac{16\pi}{45} \right) \beta^2 F_{2,0}^{(2)}(t) F_s(q, t) \right] \quad (6.8a)$$

$$g_{VH}^{(1)}(q, t) = \langle N \rangle \left(\frac{2\pi}{15} \right) \beta^2 [F_{1,1}^{(2)}(t) + F_{1,-1}^{(2)}(t) + F_{-1,1}^{(2)}(t) + F_{-1,-1}^{(2)}(t)] F_s(q, t) \quad (6.8b)$$

donde se denotan los promedios de los armónicos esféricos como sigue

$$F_{m,m'}^{(l)}(t) \equiv \langle Y_{l,m'}^*(\theta(0), \phi(0)) Y_{l,m}(\theta(t), \phi(t)) \rangle$$

Como el vector director de las partículas se puede representar con un vector cuya punta se encuentre sobre la superficie de la esfera

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\hat{\mathbf{u}}, t) = \Theta \nabla^2 c(\hat{\mathbf{u}}, t) \quad (6.9)$$

como el laplaciano en coordenadas esféricas de una función ψ esta dado por

$$\nabla^2 \psi = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi$$

luego como el proceso de interés ocurre para $r \equiv \text{constante}$ la expresión anterior se simplifica

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi$$

por tanto la ecuación de difusión puede escribirse como sigue

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\hat{\mathbf{u}}, t) = \Theta \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] c(\hat{\mathbf{u}}, t)$$

donde Θ es el coeficiente de difusión rotacional.

Reconociendo la parte angular del laplaciano como $-\hat{I}^2$, con \hat{I} el operador del momento angular orbital, la expresión para la difusión rotacional se puede reescribir como sigue

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\hat{\mathbf{u}}, t) = -\Theta \hat{I}^2 c(\hat{\mathbf{u}}, t) \quad (6.10)$$

tomando en cuenta que $Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}})$ es autofunción de los operadores \hat{I}_z y \hat{I}^2 con valores propios dados por las ecuaciones

$$\hat{I}^2 Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}) = l(l+1) Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}), \quad l=0,1,2,\dots$$

$$\hat{I}_z Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}) = m_l Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}), \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

y ya que estas funciones conforman un conjunto completo de funciones ortonormales

$$\int Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{u}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{u}}) d^2 u = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

con la siguiente relación de cerradura

$$\delta(\hat{\mathbf{u}} - \hat{\mathbf{u}}_o) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}_o) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{u}})$$

la solución para (6.10) es

$$c(\mathbf{u}, t) = e^{-t \Theta \hat{I}^2 c(\mathbf{u}, 0)} \quad (6.11)$$

donde \hat{I}^2 únicamente actúa sobre \mathbf{u} . La solución particular a la ecuación (6.11) sujeta a la condición inicial

$$c(\hat{\mathbf{u}}, 0) = \delta(\hat{\mathbf{u}} - \hat{\mathbf{u}}_o) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}_o) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{u}})$$

está dada por

$$c(\hat{\mathbf{u}}, t) = e^{-\Theta t \hat{I}^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}_o) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{u}})$$

usando el hecho de que Y_{lm} son autofunciones de \hat{I}^2 tenemos que

$$c(\hat{\mathbf{u}}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}_o) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{u}}) e^{-l(l+1)\Theta t}$$

donde esta expresión puede ser interpretada como la probabilidad de la transición del estado l al estado $l+1$, en otras palabras es la probabilidad de que el vector director de la partícula apunte en la dirección \mathbf{u} al tiempo t dado que apuntaba en la dirección \mathbf{u}_o al tiempo $t=0$.

$$K_s(\hat{\mathbf{u}}, t | \hat{\mathbf{u}}_o, 0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}_o) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{u}}) e^{-l(l+1)\Theta t} \quad (6.12)$$

luego

$$\lim_{t \rightarrow \infty} K_s(\hat{\mathbf{u}}, t | \hat{\mathbf{u}}_o, 0) = Y_{00}(\hat{\mathbf{u}}_o) Y_{00}^*(\hat{\mathbf{u}}) = \frac{1}{4\pi}$$

lo que significa que la orientación de los vectores directores de las partículas después de un tiempo suficientemente grande quedan uniformemente distribuidas en la superficie de la esfera unitaria con área 4π . Como para calcular las expresiones (6.8) se requiere conocer $\langle Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{u}}(0)) Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}(t)) \rangle$ que puede ser escrito como sigue

$$\langle Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{u}}(0)) Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}(t)) \rangle = \int \int Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}) G_s(\hat{\mathbf{u}}, t | \hat{\mathbf{u}}_o, 0) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{u}}) d^2 u d^2 u_o \quad (6.13)$$

donde $G_s(\hat{\mathbf{u}}, t; \hat{\mathbf{u}}_o, 0) d^2 u_o d^2 u$ es la probabilidad de encontrar una partícula inicialmente con orientación \mathbf{u}_0 en $d^2 u_o$ y a un tiempo t con orientación \mathbf{u} en $d^2 u$. Luego G_s se puede reescribir en términos de K_s y la función de la distribución de probabilidad $p(\hat{\mathbf{u}}_o)$ de la orientación inicial.

$$G_s(\hat{\mathbf{u}}, t | \hat{\mathbf{u}}_o, 0) = K_s(\hat{\mathbf{u}}, t | \hat{\mathbf{u}}_o, 0) p(\hat{\mathbf{u}}_o) \quad (6.14)$$

para un ensemble de equilibrio se espera una distribución uniforme sobre la superficie de la esfera por

lo que $p(\mathbf{u}_o) = \frac{1}{4\pi}$. De (6.11), (6.12) y (6.13) se tiene que

$$\langle Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{u}}(0)) Y_{lm}(\hat{\mathbf{u}}(t)) \rangle = f_l(t) \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

donde $f_l(t) = \frac{1}{4\pi} e^{-l(l+1)\Theta t}$. De aquí se observa que si $l \neq l'$ o si $m \neq m'$ las funciones de correlación se anulan, también se observa que éstas no dependen de m .

De las expresiones (6.7a) y (6.7b) se observa que los términos que se necesitan son de la forma

$$f_{m,m'}^{(l=2)}(t) = f_l = 2(t) \delta_{mm'} = \frac{1}{4\pi} e^{-6\Theta t} \delta_{mm'}$$

por lo que las expresiones (6.8a) y (6.8b) quedan como sigue

$$g_{VV}^{(1)}(k, t) = \langle N \rangle \alpha^2 F_s(q, t) \quad (6.15a)$$

$$g_{VH}^{(1)}(k, t) = \frac{1}{15} \langle N \rangle \beta^2 e^{-6\theta t} F_s(q, t) \quad (6.15b)$$