



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

---

Clasificación de fases nemáticas inducidas en coloides  
dipolares y cuadrupolares

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**Licenciado en Física**

por

Ernesto Espíndola Ramos

asesorado por

Dr. Olegario Alarcón Waess

Dra. Honorina Ruiz Estrada

Puebla Pue.  
Diciembre de 2014



**Título:** Clasificación de fases nemáticas inducidas en coloides  
dipolares y cuadrupolares

**Estudiante:** ERNESTO ESPÍNDOLA RAMOS

COMITÉ

---

Dr. Roberto Ramírez Sánchez  
Presidente

---

Dra. Olga Leticia Fuchs Gómez  
Secretario

---

Dr. José Eladio Flores Mena  
Vocal

---

Dr. Olegario Alarcón Waess  
Asesor

---

Dra. Honorina Ruiz Estrada  
Asesor



# Resumen

En este trabajo teórico se clasifican las fases nemáticas inducidas en sistemas de coloides dipolares y cuadrupolares debido a la presencia de un campo externo, en base a la relación de orden en las magnitudes de los eigenvalores del tensor de orientaciones[1], cuyos elementos se obtienen a partir de la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo, que se desprende de la ecuación de Smoluchowski. En un trabajo reciente[2] esta propiedad se expresó como una serie en polinomios de Legendre trunca, y se reportaron fases nemáticas axiales y biaxiales para los sistemas de coloides antes citados. A diferencia de estos autores, nosotros consideramos la expresión completa para la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo, y calculamos numéricamente los parámetros de orden. En ambos trabajos (referencia [2] y esta tesis) se estudian sistemas de coloides diluidos y se toma la aproximación de Boltzmann para la función de correlación a pares. Aquí enfatizamos la relevancia del estudio de las configuraciones de equilibrio estable de los potenciales de interacción, ya que clarifica la existencia de fases ordenadas. Para el sistema coloidal dipolar, en presencia de un campo externo uniforme, se identifica la fase nemática uniaxial, mientras que el cuadrupolo presenta la fase nemática uniaxial cuando el gradiente de campo es positivo, o la fase normal (que es un caso especial de la fase biaxial) si el gradiente de campo es negativo. Los resultados para los eigenvalores del tensor de orientaciones prácticamente no se desvían de sus valores correspondientes al problema de una partícula. Sin embargo, se encuentra que el efecto del potencial efectivo (potencial sobre una partícula debido a la presencia de las restantes) es reforzar la formación de fases nemáticas.



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>III</b>
<b>Introducción</b>	<b>XI</b>
<b>1. Clasificación de fases nemáticas</b>	<b>1</b>
1.1. El tensor de orientaciones . . . . .	2
<b>2. La ecuación de Smoluchowski</b>	<b>5</b>
2.1. Deducción de la ecuación de Smoluchowski . . . . .	6
2.2. Función de densidad de probabilidad orientacional para una partícula . . .	10
2.3. Función de densidad de probabilidad orientacional para sistemas diluidos .	11
<b>3. Potenciales de interacción</b>	<b>13</b>
3.1. Potencial debido al campo externo . . . . .	14
3.1.1. Potencial externo para el dipolo . . . . .	14
3.1.2. Potencial externo para el cuadrupolo . . . . .	16
3.2. Potencial de interacción a pares para partículas dipolares y cuadrupolares .	18
3.2.1. Potencial dipolo-dipolo . . . . .	18
3.2.2. Potencial cuadrupolo-cuadrupolo . . . . .	18
3.3. Potencial efectivo para el dipolo y cuadrupolo . . . . .	20
3.3.1. Potencial efectivo dipolar . . . . .	21
3.3.2. Potencial efectivo cuadrupolar . . . . .	21
<b>4. La función de densidad de probabilidad orientacional</b>	<b>25</b>
4.1. Sistema coloidal dipolar . . . . .	25
4.2. Sistema coloidal cuadrupolar . . . . .	25
<b>5. Método de determinación de <math>P(\hat{u})</math> y el tensor <math>\mathbf{S}</math> para sistemas diluidos</b>	<b>27</b>
5.1. El tensor $\mathbf{S}$ para sistemas diluidos . . . . .	28
<b>6. Resultados</b>	<b>29</b>
6.1. Resultados para el sistema dipolar . . . . .	29
6.1.1. Parámetro de orden 2 . . . . .	29
6.1.2. Tensor de orientaciones . . . . .	29
6.1.3. $P(\hat{u})$ y el parámetro de orden 1 . . . . .	30
6.2. Resultados para el sistema cuadrupolar . . . . .	31

6.2.1. Parámetros de orden 2 y 4 . . . . .	31
6.2.2. Tensor de orientaciones . . . . .	31
6.2.3. Función de densidad de probabilidad orientacional . . . . .	32
<b>7. Conclusiones</b>	<b>45</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>47</b>

# Índice de figuras

1.1. Representación esquemática de las fases: a) isotrópica, b) nemática uniaxial, c) nemática biaxial y d) normal. . . . .	4
3.1. Representación del dipolo. El ángulo $\theta$ se mide entre el eje $z$ positivo y el del dipolo. . . . .	14
3.2. a) Se muestra la configuración estable para un dipolo en presencia de un campo externo uniforme paralelo al vector $\hat{k}$ , en b) se presenta el gráfico de este potencial. En c) y d) se hace lo mismo pero para un campo externo antiparalelo al vector $\hat{k}$ . Aquí hemos considerado que $\mu E_0 = 1$ . . . . .	15
3.3. Representación del cuadrupolo. El ángulo $\theta$ se mide entre el eje $z$ y la orientación del cuadrupolo. Se considera que la carga $q$ es positiva. . . . .	16
3.4. a) Se muestra la configuración estable para el cuadrupolo en presencia de un campo externo de la forma $\vec{E} = E_0 z \hat{k}$ , con $E_0 > 0$ . En b) se presenta el gráfico de este potencial. En c) y d) se hace lo mismo pero para el caso $E_0 < 0$ . Aquí consideramos que $E_0 d^2 q = 1$ . . . . .	17
3.5. a) Representación de las configuraciones estables de la interacción dipolo-dipolo en el sistema de referencia molecular. Se muestran los gráficos correspondientes a la parte angular de este potencial, dado por la ecuación (3.7); aquí sólo se muestra la dependencia de los ángulos polares $\theta_1$ y $\theta_2$ correspondientes a las partículas 1 y 2, respectivamente. Los gráficos corresponden a los siguientes valores particulares de $\varphi$ ( $= \phi_1 - \phi_2$ ): b) $\varphi = 0$ , c) $\varphi = \pi/2$ y d) $\varphi = \pi$ ; nótese que en todos los casos los valores correspondientes a puntos de equilibrio estable permanecen invariantes. . . . .	19
3.6. a) Representación de las configuraciones estables de la interacción cuadrupolo-cuadrupolo en el sistema de referencia molecular; observe que la configuración tiene forma de "T" o "T" invertida. Se muestran los gráficos correspondientes a la parte angular del potencial de interacción cuadrupolo-cuadrupolo dado por la ecuación (3.11). Aquí sólo se muestra la dependencia en los ángulos polares $\theta_1$ y $\theta_2$ correspondientes a las partículas 1 y 2 respectivamente. Los gráficos corresponden a los siguientes valores particulares de $\varphi$ ( $= \phi_1 - \phi_2$ ): b) $\phi = 0$ , c) $\phi = \pi/2$ y d) $\phi = \pi$ . Obsérvese que en todos los casos los puntos de equilibrio estable permanecen invariantes. . . . .	20

- 3.7. a) Se muestran las configuraciones estables asociados al potencial efectivo que experimenta un dipolo. En b) se presenta el gráfico de esta propiedad; el sistema dipolar se encuentra expuesto a un campo de la forma  $\vec{E} = E_0 \hat{k}$ , con  $E_0 > 0$ , se considera que  $\rho^*(= \rho\sigma^3) = 0,005$ ,  $\mu^{*2}(= \beta\mu^2/\sigma^3) = 0,4$  y  $E^* = 10$ . . . . . 22
- 3.8. En las figuras a) y b) se muestran tanto las configuraciones estables del cuadrupolo asociados al potencial efectivo, como la gráfica del potencial efectivo para un campo dirigido en la dirección  $\hat{k}$ ; análogamente, en los incisos c) y d) se muestran las configuraciones estables y el gráfico del potencial efectivo para un campo dirigido en la dirección  $-\hat{k}$ . El sistema cuadrupolar se encuentra expuesto en un campo de la forma  $\vec{E} = E_0 z \hat{k}$ ; para el inciso b) se considera que  $\rho^*(= \rho\sigma^3) = 0,005$ ,  $\Theta^{*2}(= \beta\Theta/\sigma^5) = 0,4$  y valores de campo  $E^* = 10$ , y para el inciso d)  $E^* = -10$ . . . . . 23
- 6.1. a) Parámetro de orden 2 para el sistema coloidal dipolar. La curva continua corresponde al problema de un cuerpo; los puntos dan cuenta de los resultados numéricos para las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente. En la figura b) se muestra un acercamiento de este gráfico. Observe que el parámetro de orden 2 aumenta en función de la densidad. . . . . 33
- 6.2. a) Eigenvalores del tensor de orientaciones  $\mathbf{S}$  para el sistema coloidal dipolar en función del campo aplicado. La curva continua representa el resultado para el problema de un cuerpo; los puntos corresponden a los datos numéricos para las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente. En las figuras b) y c) se presentan acercamientos de estos gráficos para los eigenvalores  $\langle u_x u_x \rangle$  y  $\langle u_z u_z \rangle$ , respectivamente. Observe que el eigenvalor  $\langle u_z u_z \rangle$  aumenta en función de la densidad, mientras que  $\langle u_x u_x \rangle$  disminuye. . . . . 34
- 6.3. a) Función de densidad de probabilidad orientacional para valores de densidad  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , para  $E^* = 10$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente. En b) se distingue la separación entre estas gráficas. En c) y d) se presentan las gráficas para  $E^* = -10$ . Como nota adicional, el gráfico para  $\rho^* = 0,005$  y la función de densidad de probabilidad orientacional para el problema de una partícula son prácticamente indistinguibles. . . . . 35
- 6.4. Función de densidad de probabilidad para el sistema coloidal dipolar con densidad  $\rho = 0,005$  y valores de campo  $E^* > 0$ , de acuerdo con la referencia [2]. . . . . 36
- 6.5. a) Parámetro de orden 1 para valores de densidad  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente; la curva continua corresponde al problema de una partícula. En la figuras b) y c) se presenta un acercamiento para valores de campo cercanos a  $|E^*| = 30$ . . . . 37
- 6.6. Parámetros de orden 2 y 4 para valores de campo  $E^* > 0$ . Se consideran las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente; la curva continua representa el problema de una partícula. . . . . 38

6.7. a) Parámetros de orden 2 y 4 para valores de campo  $E^* < 0$ , se consideran las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y 1, que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente; la curva continua representa el problema de una partícula. En las figuras b) y c) se presenta un acercamiento para los parámetros  $\langle P_2 \rangle$  y  $\langle P_4 \rangle$ , respectivamente. . . . . 39

6.8. a) Tensor de orientaciones para el sistema cuadrupolar para valores de campo  $E^* > 0$ ; se consideran las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y 1, que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente; la curva continua representa el problema de una partícula. En las figuras b) y c) se presenta un acercamiento a los eigenvalores  $\langle u_x u_x \rangle$  y  $\langle u_z u_z \rangle$ , respectivamente. . . . . 40

6.9. a) Tensor de orientaciones para el sistema cuadrupolar para valores de campo  $E^* < 0$ ; se consideran las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y 1, y los resultados se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente; la línea continua representa el problema de una partícula. En las figuras b) y c) se presenta un acercamiento a los eigenvalores  $\langle u_x u_x \rangle$  y  $\langle u_z u_z \rangle$ , respectivamente. 41

6.10. Función de densidad de probabilidad orientacional para  $E^* = 10$  y  $E^* = -10$ , respectivamente. Se consideran los valores de densidad  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y 1, y los resultados se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente. En la figura c) se presenta un acercamiento de la figura b) en una vecindad alrededor de  $\theta = \pi/2$ . Conforme se incrementa la densidad del sistema, los máximos de la función de densidad de probabilidad orientacional aumentan, de modo que el efecto del potencial efectivo es favorecer la fase nemática uniaxial para  $E^* > 0$ , o la fase nemática normal cuando  $E^* < 0$ . . . . . 42

6.11. Función de densidad de probabilidad para el sistema coloidal cuadrupolar con densidad  $\rho = 0,005$  y valores de campo  $E^* > 0$ , de acuerdo con la referencia [2] . . . . . 43



# Introducción

El estudio de coloides de moléculas esféricas con interacción multipolar en presencia de un campo externo es muy relevante por las aplicaciones que tienen. Por ejemplo, se ha propuesto usar suspensiones dipolares para combatir algunos cánceres, usando la terapia hipertérmica[3]. Nosotros consideramos partículas coloidales esféricas con dipolo, y cuadrupolo en sus centros de masa. Aplicamos un campo externo, que para el coloide dipolar es uniforme, mientras que para el cuadrupolar se considera una dependencia lineal en la coordenada  $z$  y sólo tiene componente en  $\hat{k}$ .

La relevancia de los coloides con grados de libertad orientacionales radica en la variedad de fases ordenadas que presentan. El tensor de orientaciones, que es el promedio de ensamble del producto diádico del vector de orientación de una partícula, es una herramienta para analizar las fases ordenadas[1]. Los eigenvalores de este tensor son el promedio del cuadrado de las proyecciones de la orientación de una partícula sobre una base ortogonal formada por los eigenvectores. Entonces, el eigenvector correspondiente al eigenvalor de mayor valor es paralelo al vector director del sistema.

La clasificación de fases ordenadas se realiza en base a la relación de orden de las magnitudes de los eigenvalores. Cuando los tres eigenvalores son iguales se tiene la fase isotrópica, ya que no hay preferencia de alineación sobre un eigenvector particular; cuando dos de los eigenvalores son iguales y el tercero es mayor se dice que el sistema está en una fase nemática uniaxial, en este caso hay simetría axial alrededor del vector director. Si los tres eigenvalores son diferentes, el sistema está en una fase nemática biaxial, ya que las partículas no sólo se alinean preferentemente en la dirección del vector director, sino que hay una segunda dirección a elegir y por lo tanto no hay simetría axial como en el caso previo. En este trabajo de tesis se considera lo que llamamos una fase normal, que es un caso especial de la fase biaxial, en la que dos de los eigenvalores son iguales y mayores al tercero. Aunque propiamente no se identifica un vector director, se puede dar una interpretación física sencilla; esta consiste en que las orientaciones de las partículas tienden a permanecer perpendiculares al tercer eigenvector.

Para determinar el tensor de orientaciones se requiere de la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo, que se obtiene resolviendo la ecuación de Smoluchowski en la escala de tiempo browniana, donde el momento lineal y angular de los coloides han relajado al equilibrio con el baño térmico formado por las moléculas del solvente[4].

En un trabajo reciente se reportaron las fases nemáticas inducidas en coloides dipolares y cuadrupolares[2]. El estudio se basó tanto en el análisis de la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo, como en la elección apropiada de un parámetro de orden, que describe la fase nemática asociada a cada momento dipolar. En particular,

se determinó que el dipolo presentaba una fase axial, mientras que el cuadrupolo, una biaxial. El efecto de la interacción de las partículas coloidales sobre una de ellas se modeló a través de un potencial efectivo, considerando un potencial de interacción a pares multipolar y densidades bajas. Estos potenciales se expresan en términos de promedios de polinomios de Legendre, que se conocen como parámetros de orden, y que también caracterizan el ordenamiento orientacional del sistema; estos se calculan a partir del formalismo de Smoluchowski. El objetivo de este trabajo de tesis es clarificar las fases ordenadas que presentan los sistemas de coloides dipolares y cuadrupolares; a diferencia del trabajo antes citado, nosotros usamos la expresión completa de la función de densidad de probabilidad orientacional, en vez de expresarla en una serie de polinomios de Legendre trunca; este tratamiento requiere de un cálculo numérico sencillo para determinarla completamente. La ventaja de este método es que no debemos preocuparnos por el rango de valores del campo externo en el que la función de densidad de probabilidad orientacional es válida; situación que no se puede asegurar cuando se considera una serie trunca.

Esta tesis está organizada para lograr la comprensión de la naturaleza de las fases nemáticas inducidas por un campo externo, así como dar un método para la obtención de los eigenvalores del tensor de orientaciones involucrados en la clasificación de las fases nemáticas antes citadas.

En el capítulo 1 se presenta el criterio que usamos para clasificar las fases nemáticas. Para determinar el tensor de orientaciones se requiere de la función de distribución orientacional de un cuerpo, que se obtiene de la ecuación de Smoluchowski, y se presenta en el capítulo 2; también se estudia el problema para una partícula ( $\rho \rightarrow 0$ ). En el capítulo 3 se revisan los potenciales de interacción que participan en el sistema físico y se hace un análisis de las configuraciones estables, tanto de una partícula coloidal, en presencia de un campo externo, como de pares de partículas coloidales, debido a la interacción entre estas; también se revisan las configuraciones estables asociadas con el potencial efectivo. En el capítulo 4 se presentan las expresiones para la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo de los sistemas coloidales dipolar y cuadrupolar; en el primer caso, esta propiedad depende del parámetro de orden 2 y en el segundo de los parámetros 2 y 4. En el capítulo 5 se describe el método numérico para calcular dichas propiedades; con esta información se obtiene la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo; aquí también se explica cómo obtener los eigenvalores del tensor de orientaciones a partir del parámetro de orden 2; ésto es posible debido a la simetría que presentan los sistemas coloidales analizados. Finalmente en el capítulo 6 se dan los resultados de los parámetros de orden, así como los resultados para el tensor de orientaciones, y la clasificación de fases nemáticas. Los resultados se comparan con el caso de una partícula, en el que se tienen expresiones analíticas. Para el caso del dipolo también se calcula el parámetro de orden 1, su relevancia reside en que la pendiente inicial se relaciona con la susceptibilidad del sistema.

# Capítulo 1

## Clasificación de fases nemáticas

Un sistema coloidal con grados de libertad orientacionales puede presentar fases de ordenamiento orientacional que pueden clasificarse de acuerdo a la relación de orden entre la magnitud de los eigenvalores del tensor de orientaciones  $\mathbf{S}$ . Se identifican la fase isótropa, y las fases nemáticas uniaxial y biaxial; nosotros presentamos lo que llamamos fase normal, que es un caso especial de la fase nemática biaxial en el que no tiene sentido el vector director.

En la siguiente sección se presenta el tensor de orientaciones  $\mathbf{S}$  y la clasificación de fases nemáticas; aquí seguimos a Jan K. G. Dhont y W.J.Briels[1].

### 1.1. El tensor de orientaciones

Considérese un sistema coloidal formado por  $N$  partículas; su espacio de configuración consta de las posiciones ( $\vec{r}_i$ ) y de las orientaciones ( $\hat{u}_i$ ) de cada uno de ellos. La densidad de probabilidad de que una partícula coloidal tenga cierta orientación  $\hat{u}$  se denota como  $P(\hat{u})$ , la cual satisface la siguiente condición de normalización

$$\oint d\hat{u}P(\hat{u}) = 1, \quad (1.1)$$

donde  $d\hat{u} = \sin\theta d\theta d\phi$ ; nótese que el vector  $\hat{u}$  pertenece a una esfera unitaria, y la integral se realiza sobre toda la superficie esférica. El promedio en las orientaciones de una función ( $\dots$ ) se define en la forma usual

$$\langle(\dots)\rangle \equiv \oint d\hat{u}(\dots)P(\hat{u}). \quad (1.2)$$

Bajo ciertas condiciones, las orientaciones de las partículas coloidales tienden a permanecer a lo largo de una dirección particular  $\hat{n}$ , que se conoce como el vector director del sistema, pero, ¿cómo medimos el grado de ordenamiento orientacional del sistema a lo largo de éste? Una forma es proyectar el promedio de la orientación de una partícula sobre  $\hat{n}$ , es decir,  $\langle\cos\theta\rangle = \langle\hat{u}\rangle \cdot \hat{n}$ , sin embargo, en algunos casos las partículas tienen una simetría tal que su orientación  $\hat{u}$  y  $-\hat{u}$  son equivalentes (por ejemplo, con cilindros simples y largos), en estas circunstancias se tiene que  $\langle\hat{u}\rangle = 0$ , y se pierde información acerca del ordenamiento del sistema. La siguiente forma simple de medir el grado de ordenamiento es promediando el cuadrado de las proyecciones de la orientación de una partícula sobre  $\hat{n}$ , es decir,  $\langle\cos^2\theta\rangle = \langle\hat{u}\hat{u}\rangle : \hat{n}\hat{n}$ <sup>1</sup>. En estas condiciones se dice que podemos caracterizar el estado orientacional del sistema con el tensor de orientaciones  $\mathbf{S}$ , que se define como

$$\mathbf{S} \equiv \langle\hat{u}\hat{u}\rangle = \begin{pmatrix} \langle u_x u_x \rangle & \langle u_x u_y \rangle & \langle u_x u_z \rangle \\ \langle u_y u_x \rangle & \langle u_y u_y \rangle & \langle u_y u_z \rangle \\ \langle u_z u_x \rangle & \langle u_z u_y \rangle & \langle u_z u_z \rangle \end{pmatrix}. \quad (1.3)$$

Es evidente que  $\mathbf{S}$  es simétrico y de traza igual a uno, además éste proporciona información del ordenamiento de los coloides, como veremos a continuación.

Considérese un vector unitario arbitrario  $\hat{e}$ . Se define una función  $f$  de la siguiente manera

$$f \equiv \mathbf{S} : \hat{e}\hat{e} = \langle\cos^2\phi\rangle, \quad (1.4)$$

donde  $\phi$  es el ángulo entre los vectores  $\hat{u}$  y  $\hat{e}$ . Nótese que la función  $f$  toma su valor máximo cuando  $\hat{e}$  es paralelo (o antiparalelo) al vector director  $\hat{n}$  por que es la dirección preferente de las partículas. Para maximizar  $f$  bajo la restricción  $\hat{e} \cdot \hat{e} = 1$  usamos el método de los multiplicadores de Lagrange

$$\frac{\partial}{\partial e_k}(f - \lambda \hat{e} \cdot \hat{e}) = \frac{\partial}{\partial e_k} \sum_{m,n} [S_{mn} - \lambda \delta_{mn}] e_m e_n = 2 \sum_m [S_{km} - \lambda \delta_{km}] e_m = 0, \quad (1.5)$$

<sup>1</sup>El producto diádico de dos vectores,  $\vec{v}\vec{w}$ , es igual a la matriz (o tensor) cuyas componentes son  $(\vec{v}\vec{w})_{ij} = v_i w_j$ . Por otra parte, el símbolo de contracción “:” opera entre dos tensores bajo la siguiente definición:  $\mathbf{A} : \mathbf{B} = \sum_{m,n} A_{mn} B_{mn}$ .

# CAPÍTULO 1. CLASIFICACIÓN DE FASES NEMÁTICAS

## 1.1. EL TENSOR DE ORIENTACIONES

---

donde  $e_k$  es la  $k$ -ésima componente de  $\hat{e}$ . De (1.5) concluimos que los vectores  $\hat{e}$  que maximizan (1.4) son aquellos que satisfacen la relación

$$\mathbf{S} \cdot \hat{e} = \lambda \hat{e}, \quad (1.6)$$

de modo que se debe resolver un problema de eigenvalores. Tomando el producto punto en ambos lados de (1.6) se tiene que

$$\lambda = \mathbf{S} : \hat{e}\hat{e}, \quad (1.7)$$

entonces el eigenvector  $\hat{e}$  que coincide con el vector director, es aquel al que le corresponde el eigenvalor de magnitud de mayor valor e igual a  $\langle \cos^2 \theta \rangle = \mathbf{S} : \hat{n}\hat{n}$ , así que este eigenvalor caracteriza el grado de alineamiento de las partículas del sistema, y se le conoce como el parámetro escalar de orden orientacional. La clasificación de fases nemáticas se realiza de acuerdo a la relación de orden entre las magnitudes de los eigenvalores de  $\mathbf{S}$ , a continuación revisaremos las diferentes posibilidades.

El tensor de orientaciones  $\mathbf{S}$  es una matriz simétrica de coeficientes reales (vea (1.3)). De acuerdo con los teoremas de diagonalización de matrices,  $\mathbf{S}$  es diagonalizable ortogonalmente, es decir, existe una base ortonormal que satisface la ecuación de eigenvalores (1.6). Sean  $\{\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3\}$  un conjunto de vectores ortogonales que satisfacen (1.6), y sean  $\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3\}$  sus eigenvalores correspondientes. La relación de orden entre los eigenvalores (y la clasificación de fases nemáticas) se divide en los siguientes casos:

a)  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$ . Dado que la traza de  $\mathbf{S}$  es igual a uno, entonces el valor de los eigenvalores es  $1/3$ . En este caso no hay dirección preferencial de orientación, y se dice que el sistema está en una fase isotrópica (vea la figura 1.1 a)).

b)  $\lambda_1 > \lambda_2 = \lambda_3$ . Aquí  $\hat{e}_1$  es el vector director, y las proyecciones de los vectores de orientación se distribuyen de manera isotrópica en el plano formado por los vectores  $\hat{e}_2\hat{e}_3$ . Si las partículas están perfectamente alineados con el vector director, entonces  $\lambda_1 = 1$ .

En este caso se dice que el sistema está en una fase nemática uniaxial (vea la figura 1.1 b)).

c)  $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$ . Aquí  $\hat{e}_1$  corresponde al vector director. Sin embargo, las proyecciones de los vectores de orientación sobre el plano formado por los vectores  $\hat{e}_2\hat{e}_3$  no se distribuyen de forma isotrópica, como sucede en el caso a), sino que hay una segunda dirección preferencial a lo largo de  $\hat{e}_2$ , en la que las proyecciones de la orientación de las partículas tienden a alinearse como se indica en la figura 1.1 c). En este caso se dice que el sistema está en una fase nemática biaxial.

d)  $\lambda_1 < \lambda_2 = \lambda_3$ . Aquí no se identifica un vector director, y las proyecciones de los vectores de orientación sobre el plano formado por  $\hat{e}_2\hat{e}_3$ , se distribuyen de manera isotrópica. Nótese que las orientaciones tienden a permanecer perpendiculares al vector  $\hat{e}_1$ ; si  $\lambda_2 = \lambda_3 = 1/2$ , entonces las orientaciones son totalmente perpendiculares a este vector. En este caso diremos que el sistema tiene una fase normal (para no confundir con la biaxial del inciso c) ), ya que la preferencia es permanecer perpendicular a  $\hat{e}_1$  (ver la figura

**CAPÍTULO 1. CLASIFICACIÓN DE FASES NEMÁTICAS**  
**1.1. EL TENSOR DE ORIENTACIONES**

---

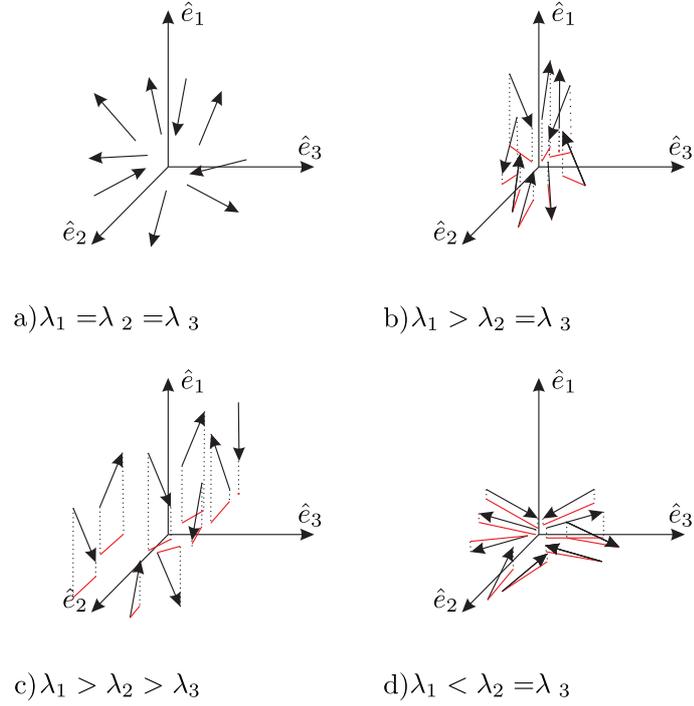


Figura 1.1: Representación esquemática de las fases: a) isotrópica, b) nemática uniaxial, c) nemática biaxial y d) normal.

1.1 d)). El problema de eigenvalores dado por la ecuación (1.6) equivale a diagonalizar la matriz  $\mathbf{S}$  (ver la ecuación (1.3)), donde los elementos de la diagonal son sus eigenvalores. Si la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo,  $P(\hat{u})$ , presenta simetría axial con respecto al eje  $z$ , la siguiente proposición puede demostrarse fácilmente:

**Proposición:** Si la función de densidad de probabilidad orientacional sólo depende del ángulo polar (ángulo  $\theta$  en coordenadas esféricas), entonces el tensor de orientaciones  $\mathbf{S}$  es automáticamente diagonal, siendo  $\hat{k}$  uno de sus eigenvectores. Además se cumple que  $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle$  y  $\langle u_z^2 \rangle = 1 - 2\langle u_x^2 \rangle$ .

De modo que si el sistema tiene simetría axial, entonces  $\mathbf{S}$  es diagonal automáticamente, y además basta conocer sólo uno de sus eigenvalores,  $\langle u_z^2 \rangle$  por ejemplo. Nótese que en un sistema con simetría axial no es posible el surgimiento de una fase nemática biaxial bajo la definición del inciso c) (ver figura 1.1 c)). Éste tipo de sistemas tienen la ventaja de que la base cartesiana,  $\{\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}\}$ , es un caso particular de eigenvectores de  $\mathbf{S}$ . Ésta proposición será útil más adelante.

## Capítulo 2

# La ecuación de Smoluchowski

Para realizar la clasificación de fases nemáticas de los sistemas coloidales de interés en este trabajo de tesis, se requiere calcular el tensor de orientaciones  $\mathbf{S}$ , y determinar sus eigenvalores (como se mostró en el capítulo anterior), para esto requerimos de la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo,  $P(\hat{u})$ , que, en principio, puede determinarse de la ecuación de Smoluchowski.

En este capítulo presentamos la ecuación de Smoluchowski<sup>[4]</sup>, que es una ecuación para la función de densidad de probabilidad  $P(\vec{X}, t)$ , donde  $\vec{X}$  es el estado del sistema en el espacio de configuraciones. En particular, obtenemos la función de densidad de probabilidad orientacional de un sistema a dilución infinita ( $\rho \rightarrow 0$ ) y de sistemas coloidales diluidos, en un campo externo. En el último caso, la interacción de las partículas coloidales restantes sobre una de ellas se toma en cuenta a través de un potencial efectivo.

**CAPÍTULO 2. LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI**  
**2.1. DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI**

---

## 2.1. Dedución de la ecuación de Smoluchowski

Considérese un sistema coloidal monocomponente. Pretendemos estudiar algunas propiedades de los coloides a partir del conocimiento de la función de densidad de probabilidad (*pdf*, por sus siglas en inglés) de las posiciones y orientaciones de las partículas coloidales. Como veremos, la ecuación de Smoluchowski es una ecuación para la *pdf* en la escala de tiempo browniano.

El microestado de nuestro sistema en un tiempo dado lo representaremos por  $\vec{X}$  y se define como

$$\vec{X} \equiv (\vec{r}^{(N)}, \hat{u}^{(N)}), \quad (2.1)$$

donde  $\vec{r}^{(N)} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , y  $\hat{u}^{(N)} = (\hat{u}_1, \dots, \hat{u}_N)$ , con  $\vec{r}_i$ ,  $\hat{u}_i$  la posición y orientación de la  $i$ -ésima partícula coloidal, respectivamente. El subespacio al que pertenece  $\vec{X}$  lo denotaremos por  $V$ , el cual está dado por el producto cartesiano

$$V = \mathcal{R}^{3N} \times \underbrace{\hat{\mathcal{S}} \times \dots \times \hat{\mathcal{S}}}_N, \quad (2.2)$$

donde  $\hat{\mathcal{S}}$  corresponde a la superficie de una esfera unitaria.

Considere un ensamble (infinito) de sistemas coloidales, idénticos entre sí macroscópicamente. En general, en un instante de tiempo dado, cada uno de los elementos del ensamble se encuentra en un microestado  $\vec{X}$  particular. Si representemos cada uno de estos microestados por un punto en  $V$ , entonces tendremos una distribución de una infinidad de puntos en  $V$ ; diremos que la densidad de puntos en la posición  $\vec{X} \in V$  en un tiempo dado es proporcional a la *pdf* de la variable estocástica  $\vec{X}$ , y la denotaremos como  $P(\vec{X}, t)$ . Nótese que cada uno de los microestados  $\vec{X}$  de los sistemas que pertenecen al ensamble evolucionan en el tiempo, trazando así curvas en el espacio  $V$ . Sea  $v$  un volumen arbitrario en  $V$ , el cambio en el número de puntos en  $v$  debido al flujo de puntos a través de la frontera de  $v$  (que denotaremos como  $\partial v$ ) es proporcional a

$$\begin{aligned} \int_{v_T} d\vec{r}^{(N)} \int_{v_R} d\hat{u}^{(N)} \frac{\partial P(\vec{X}, t)}{\partial t} &= - \oint_{\partial v_T} d\vec{S} \cdot \int_{v_R} d\hat{u}^{(N)} \left[ \frac{d\vec{r}^{(n)}}{dt} P(\vec{X}, t) \right] \\ &- \int_{v_T} \vec{r}^{(N)} \sum_{i=1}^N \left[ \oint_{\partial S_i} d\vec{l}_i \cdot \left( \prod_{j=1}^{i-1} \int_{S_i} d\hat{u}_j \right) \left( \prod_{j=i+1}^N \int_{S_i} d\hat{u}_j \right) [\vec{\Omega}_i P(\vec{X}, t)] \right], \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde se ha considerado que  $v = v_T \times v_R$ , con  $v_T \in \mathcal{R}^{3N}$  y  $v_R = S_1 \times \dots \times S_N$ , con  $S_i \in \hat{\mathcal{S}}$ ;  $d\vec{S}$  es el diferencial de superficie sobre la frontera de  $v_T$ , mientras que  $\vec{l}_i$  es el diferencial de línea sobre la frontera de  $S_i$ ;  $d\hat{u}_j$  es el diferencial de área sobre la esfera unidad, en coordenadas esféricas es igual a  $\sin \theta_j d\theta_j d\phi_j$ .  $\vec{\Omega}_i$  es la velocidad angular y se relaciona con  $\hat{u}_i$  de la siguiente manera

$$\vec{\Omega}_i = \hat{u}_i \times \frac{d\hat{u}_i}{dt}. \quad (2.4)$$

## CAPÍTULO 2. LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

### 2.1. DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

---

Si aplicamos el teorema de Gauss y Stokes a la ecuación (2.4) se encuentra que

$$\int_{v_T} d\vec{r}^{(N)} \int_{v_R} d\hat{u}^{(N)} \frac{\partial P(\vec{X}, t)}{\partial t} = - \int_{v_T} d\vec{r}^{(N)} \int_{v_R} d\hat{u}^{(N)} [\nabla_{\vec{r}^{(N)}} \cdot \left( \frac{d\vec{r}^{(N)}}{dt} P(\vec{X}, t) \right) + \sum_{i=1}^N \hat{u}_i \cdot \nabla_{\hat{u}_i} \times (\vec{\Omega}_i P(\vec{X}, t))], \quad (2.5)$$

como la ecuación anterior es válida para cualquier volumen arbitrario  $v$ , concluimos que los integrandos son iguales, entonces

$$\frac{\partial P(\vec{X}, t)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \left[ \nabla_{\vec{r}_i} \cdot \left( \frac{d\vec{r}_i}{dt} P(\vec{X}, t) \right) + (\hat{u}_i \times \nabla_{\hat{u}_i}) \cdot (\vec{\Omega}_i P(\vec{X}, t)) \right], \quad (2.6)$$

donde se ha usado que  $\hat{u}_i \cdot \nabla_{\hat{u}_i} \times (\dots) = (\hat{u}_i \times \nabla_{\hat{u}_i}) \cdot (\dots)$ . La ecuación (2.6) se conoce como la ecuación de continuidad. A continuación aplicaremos el concepto de tiempo browniano para que finalmente obtengamos la ecuación de Smoluchowski para partículas esféricas interactuantes.

En la escala de tiempo browniano, el momento lineal y angular de los coloides han relajado al equilibrio con el baño térmico formado por las moléculas del solvente. Entonces, la fuerza y torque sobre cada una de las partículas es cero. Las fuerzas y torques sobre cada una de ellas son producidos por interacciones de tipo hidrodinámico, browniano y de interacción directa, entonces se debe satisfacer lo siguiente

$$\begin{aligned} \vec{0} &= \vec{F}_j^h + \vec{F}_j^I + \vec{F}_j^{Br} \\ \vec{0} &= \vec{\tau}_j^h + \vec{\tau}_j^I + \vec{\tau}_j^{Br}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

nosotros despreciamos la interacción hidrodinámica entre partículas, y nos quedamos solamente con los términos asociados a la fricción

$$\vec{F}_j^h = -\gamma_t \frac{d\vec{r}_j}{dt}, \quad \vec{\tau}_j^h = -\gamma_r \vec{\Omega}_j, \quad (2.8)$$

donde  $\gamma_t$  y  $\gamma_r$  son los coeficientes de fricción traslacional y rotacional, respectivamente. Por otra parte, las fuerzas y torcas de interacción directa pueden expresarse en términos de la energía potencial  $\Phi$  de los coloides

$$\vec{F}_j^I = -\nabla_{\vec{r}_j} \Phi(\vec{r}^{(N)}, \hat{u}^{(N)}) \quad (2.9)$$

$$\vec{\tau}_j^I = -\hat{\mathcal{R}}_j \Phi(\vec{r}^{(N)}, \hat{u}^{(N)}) \quad (2.10)$$

donde  $\hat{\mathcal{R}}_j = \vec{u}_j \times \nabla_{\hat{u}_j}$ . Sustituyendo las ecuaciones (2.8), (2.9) y (2.10) en (2.7), podemos despejar expresiones para las velocidades traslacionales y rotacionales

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \beta D_t \left( -\nabla_{\vec{r}_i} \Phi + \vec{F}_i^{Br} \right), \quad (2.11)$$

$$\vec{\Omega}_i = \beta D_r \left( -\hat{\mathcal{R}}_i \Phi + \vec{\tau}_i^{Br} \right), \quad (2.12)$$

## CAPÍTULO 2. LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

### 2.1. DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

---

donde  $D_t = k_B T / \gamma_t$  y  $D_r = k_B T / \gamma_r$ , son los coeficientes de difusión traslacional y rotacional, respectivamente, y se ha usado que  $\beta = 1/(k_B T)$ . Para tiempos muy largos, la función de densidad de probabilidad,  $P(\vec{X}, t)$ , es proporcional a la exponencial de Boltzmann  $\sim \exp[-\beta\Phi]$ , y no depende del tiempo; entonces, la derivada temporal en la ecuación de continuidad (ecuación (2.6)) es cero, y la igualdad se cumple cuando la fuerza y torque brownianos se relacionan con la función de densidad de probabilidad de la siguiente manera

$$\vec{F}_j^{Br} = -k_B T \nabla_{\vec{r}_j} \ln[P], \quad (2.13)$$

$$\vec{\tau}_j^{Br} = -k_B T \hat{\mathcal{R}}_j \ln[P], \quad (2.14)$$

usando estas expresiones, junto con las ecuaciones (2.9) y (2.10), se obtiene finalmente la ecuación de Smoluchowski para esferas interactuantes

$$\frac{\partial P(\vec{X}, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{L}}P(\vec{X}, t) \quad (2.15)$$

donde  $\hat{\mathcal{L}}$  es el operador de Smoluchowski, definido por

$$\hat{\mathcal{L}}(\dots) = \sum_{i=1}^N \left[ D_t \nabla_{\vec{r}_i} \cdot [\beta \nabla_{\vec{r}_i} \Phi](\dots) + \nabla_{\vec{r}_i}(\dots) \right] + D_r \hat{\mathcal{R}}_i \cdot [\beta \hat{\mathcal{R}}_i \Phi](\dots) + \hat{\mathcal{R}}_i(\dots) \quad (2.16)$$

A continuación obtendremos, a partir de la ecuación de Smoluchowski, la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo,  $P(\hat{u})$ , para sistemas de coloides esféricos interactuantes. Se realizarán algunas suposiciones y aproximaciones acerca de la energía potencial del sistema de  $N$  cuerpos.

La ecuación que satisface la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo, dependiente del tiempo,  $P(\hat{u}, t)$ , se obtiene al integrar la ecuación de Smoluchowski (ecuación (2.15)) sobre todas las coordenadas de posición ( $\vec{r}^{(N)}$ ) y las  $N - 1$  orientaciones ( $\hat{u}_2, \dots, \hat{u}_N$ ), aplicando el teorema integral de Gauss y Stokes se encuentra que

$$\frac{dP(\hat{u}_1, t)}{dt} = D_r \hat{\mathcal{R}}_1^2 P(\hat{u}_1, t) + D_r \beta \hat{\mathcal{R}}_1 \cdot \int_{\mathcal{R}^{3N}} d\vec{r}^{(N)} [\hat{\mathcal{R}}_1 \Phi] P(\vec{r}^{(N)}, \hat{u}_1, t). \quad (2.17)$$

Vamos a considerar que el potencial de interacción entre partículas es aditivo a pares, es decir,

$$\Phi_{Int}(\vec{X}) = \sum_{1=i<j}^N \phi_I(\vec{r}_i - \vec{r}_j, \hat{u}_i, \hat{u}_j), \quad (2.18)$$

y vamos a suponer que la energía potencial de las  $N$  partículas en presencia de un campo externo es

$$\Phi_{ext}(\hat{u}^N) = \sum_{i=1}^N \Phi_e(\hat{u}_i), \quad (2.19)$$

**CAPÍTULO 2. LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI**  
**2.1. DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI**

---

entonces, la ecuación (2.17) queda como

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\hat{u}_1, t)}{dt} = & D_r \hat{\mathcal{R}}_1^2 P(\hat{u}, t) + D_r \beta (N-1) \hat{R}_1 \cdot \int_{\mathcal{R}^3} d\vec{r}_1 \int_{\mathcal{R}^3} d\vec{r}_2 \int_{\hat{\mathcal{S}}} d\hat{u}_2 [\hat{\mathcal{R}}_1 \phi_I(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2)] \\ & \times P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2, t) + D_r \beta \hat{\mathcal{R}}_1 \cdot [(\hat{\mathcal{R}}_1 \Phi_e(\hat{u}_1)) P(\hat{u}_1)]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Vamos a suponer que el sistema está en un estado de equilibrio, así que la función de densidad de probabilidad no depende del tiempo. Vamos a escribir la función de densidad de probabilidad de dos cuerpos de la siguiente manera

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \frac{1}{V^2} g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \hat{u}_1, \hat{u}_2) P(\hat{u}_1) P(\hat{u}_2) \quad (2.21)$$

donde  $g$  es la función de correlación a pares, y  $V$  es el volumen del sistema. En estas condiciones la ecuación de Smoluchowski queda como

$$0 = \hat{\mathcal{R}}_1^2 P(\hat{u}_1, t) - \beta \rho \hat{\mathcal{R}}_1 \cdot P(\hat{u}_1) \oint d\hat{u}_2 \vec{T}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P(\hat{u}_2) + \beta \hat{\mathcal{R}}_1 \cdot [(\hat{\mathcal{R}}_1 \Phi_e(\hat{u}_1)) P(\hat{u}_1)] \quad (2.22)$$

donde  $\rho = N/V$ , y

$$\vec{T} = - \int_{\mathcal{R}^3} d\vec{r} [\hat{\mathcal{R}} \phi_I(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)] g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2), \quad (2.23)$$

con  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ .

## **2.2. Función de densidad de probabilidad orientacional para una partícula**

A partir de la ecuación de Smoluchowski para la *pdf* de un cuerpo (vea la ecuación (2.22)), y considerando que el sistema está muy diluido ( $\rho \rightarrow 0$ ) se tiene la siguiente expresión

$$0 = \hat{\mathcal{R}}_1^2 P(\hat{u}_1) + \beta \hat{\mathcal{R}}_1 \cdot [(\hat{\mathcal{R}}_1 \Phi_e(\hat{u}_1)) P(\hat{u}_1)], \quad (2.24)$$

nótese que en la ecuación (2.24) no aparece el término asociado con las interacciones entre partículas, por eso entendemos que la ecuación anterior es una ecuación para la función de densidad de probabilidad orientacional de una partícula. El operador  $\hat{R}_1$  tiene propiedades similares al operador diferencial derivada, realizando un procedimiento adecuado se encuentra que la solución a la ecuación (2.24) es

$$P(\hat{u}_1) = C e^{-\beta \Phi_e(\hat{u}_1)}, \quad (2.25)$$

donde  $C$  es una constante de normalización igual a

$$C = \left[ \oint d\hat{u}_1 e^{-\beta \Phi_e(\hat{u}_1)} \right]^{-1}. \quad (2.26)$$

La solución se comprueba fácilmente por sustitución directa. Obsérvese que para determinar completamente la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo, requerimos conocer el potencial sobre una partícula coloidal, debido al campo externo. Un aspecto importante a resaltar de la ecuación (2.25) es que es una función monótona que depende del potencial total que experimenta una partícula coloidal, entonces, las configuraciones de equilibrio estable de las partículas en un campo externo corresponden a las orientaciones más probables. Más adelante se realiza un análisis de los puntos de equilibrio estable del potencial que actúa sobre una partícula coloidal debido tanto al potencial externo como a la presencia de las partículas que la rodean.

### 2.3. Función de densidad de probabilidad orientacional para sistemas diluidos

Para resolver la ecuación de Smoluchowski para esferas interactuantes en un estado de equilibrio dado (vea la ecuación (2.22)), se requiere información acerca del potencial externo y del potencial de interacción a pares, así como de la función de correlación a pares. En este trabajo de tesis esta última se modela a través de la aproximación de Boltzmann, que es un buen modelo para sistemas diluidos:

$$g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = e^{-\beta\phi_I(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)}. \quad (2.27)$$

Nótese que  $e^{-\beta\phi_I}[\hat{R}_1\phi_I] = -\beta^{-1}\hat{R}[e^{-\beta\phi_I} - 1]$ , entonces podemos reescribir la ecuación (2.22) como

$$0 = \hat{R}^2 P(\hat{u}_1) + \beta\hat{R}_1 \cdot [(\hat{R}_1\Phi_e(\hat{u}_1))P(\hat{u}_1)] + \hat{R}_1 \cdot [\hat{R}_1\Phi_{eff}(\hat{u}_1)P(\hat{u}_1)], \quad (2.28)$$

donde

$$\Phi_{eff}(\hat{u}_1) = -\rho \int_{\mathcal{R}^3} d\vec{r} \oint d\hat{u}_2 P(\hat{u}_2) [e^{-\beta\phi_I(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)} - 1]. \quad (2.29)$$

El potencial efectivo dado por la ecuación anterior, representa el potencial de interacción sobre una partícula  $\hat{u}_1$  debido a la presencia de todas las demás.

Se puede reescribir la ecuación (2.28) de la siguiente manera

$$0 = \hat{R}^2 P(\hat{u}_1) + \hat{R}_1 \cdot [\hat{R}_1\tilde{\Phi}_{total}(\hat{u}_1)P(\hat{u}_1)], \quad (2.30)$$

donde

$$\tilde{\Phi}_{total}(\hat{u}_1) = \beta\Phi_e(\hat{u}_1) + \Phi_{eff}(\hat{u}_1). \quad (2.31)$$

Nótese que la ecuación (2.30) tiene la misma forma que la ecuación de Smoluchowski para el problema de una partícula (ecuación (2.24)), entonces la función de densidad de probabilidad orientacional para sistemas diluidos es

$$P(\hat{u}_1) = C e^{-\beta\Phi_e(\hat{u}_1) - \Phi_{eff}(\hat{u}_1)}, \quad (2.32)$$

ahora el problema se reduce a proponer un modelo adecuado para el potencial efectivo.

En el siguiente capítulo analizamos los potenciales de interacción que actúan sobre una partícula coloidal, este análisis es relevante ya que las configuraciones de equilibrio estable del potencial total que experimenta, nos permite comprender el origen de las fases de ordenamiento orientacional.



## Capítulo 3

# Potenciales de interacción

Por la forma de la la función de densidad de probabilidad para el caso de una partícula y sistemas diluidos (vea las ecuaciones (2.25) y (2.32)), es evidente que el origen de fases nemáticas se debe tanto a la interacción entre partículas como a la presencia de un campo externo, y que las orientaciones más probables de las partículas coloidales corresponden a las configuraciones de equilibrio estable del potencial total sobre una partícula, lo que nos permite predecir las fases nemáticas de los coloides. En los sistemas coloidales que analizamos en esta tesis, el potencial sobre una partícula debido al campo externo resulta ser el que predice las fases nemáticas, ya que este domina sobre el potencial efectivo; esto queda patente en el capítulo de resultados, donde se observa que prácticamente no hay diferencia entre el caso de una partícula y sistemas diluidos.

En este capítulo se estudian tanto el potencial sobre una partícula coloidal debido al campo externo, como el potencial efectivo, y se analizan las configuraciones de equilibrio estable correspondientes. También se revisan los potenciales de interacción a pares para dipolos y cuadrupolos, dado que estos se requieren para determinar el potencial efectivo.

### 3.1. Potencial debido al campo externo

#### 3.1.1. Potencial externo para el dipolo

Sea  $\theta$  el ángulo entre el eje  $z$  positivo y el dipolo, como se muestra en la figura (3.1). El potencial de interacción del dipolo en un campo de la forma  $\vec{E} = E_0 \hat{k}$  es

$$\Phi_D = -\mu E_0 \cos \theta, \quad (3.1)$$

donde  $\mu$  y  $E_0$  es la magnitud del momento dipolar y la del campo aplicado, respectivamente. El gráfico del potencial se muestra en la figura (3.2); la posición de equilibrio estable para  $E_0 > 0$  corresponde al ángulo  $\theta = 0$  (es decir,  $\vec{\mu}$  y  $\hat{k}$  son paralelos), mientras que para  $E_0 < 0$ , la posición de equilibrio estable corresponde a  $\theta = \pi$  (es decir,  $\vec{\mu}$  y  $\hat{k}$  son antiparalelos). De aquí concluimos que la orientación más probable para el problema de una partícula ( $\rho \rightarrow 0$ ) corresponde a la dirección del campo.

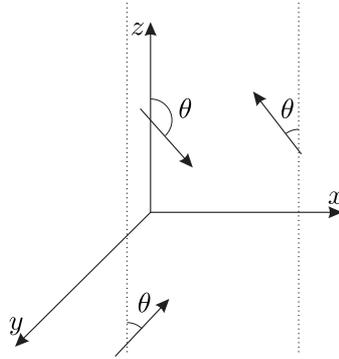


Figura 3.1: Representación del dipolo. El ángulo  $\theta$  se mide entre el eje  $z$  positivo y el del dipolo.

### CAPÍTULO 3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN

#### 3.1. POTENCIAL DEBIDO AL CAMPO EXTERNO

---

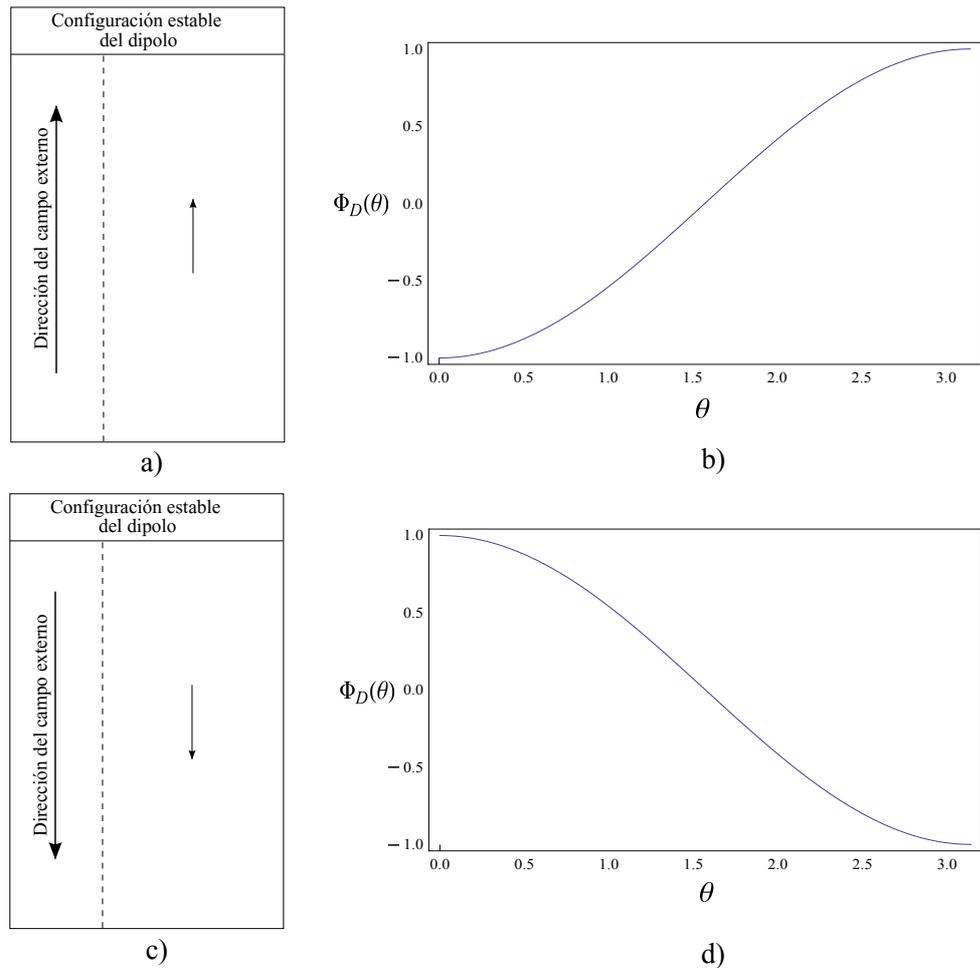


Figura 3.2: a) Se muestra la configuración estable para un dipolo en presencia de un campo externo uniforme paralelo al vector  $\hat{k}$ , en b) se presenta el gráfico de este potencial. En c) y d) se hace lo mismo pero para un campo externo antiparalelo al vector  $\hat{k}$ . Aquí hemos considerado que  $\mu E_0 = 1$ .

**CAPÍTULO 3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN**  
**3.1. POTENCIAL DEBIDO AL CAMPO EXTERNO**

---

**3.1.2. Potencial externo para el cuadrupolo**

Considérese un cuadrupolo lineal, una representación de este se muestra en la figura (3.3). Nuevamente, como en el caso del dipolo, medimos  $\theta$  a partir del eje  $z$  positivo. La forma más simple de campo externo al que se podría exponer al cuadrupolo es  $\vec{E} = E_0 \hat{k}$ , sin embargo éste no produciría trabajo neto sobre las partículas, ya que su energía potencial sería cero. Un campo más conveniente es uno que dependa linealmente de una coordenada cartesiana, nosotros consideraremos la coordenada  $z$

$$\vec{E} = E_0 z \hat{k}, \quad (3.2)$$

de acuerdo con Wangness[5], el potencial debido a un campo externo sobre un cuadrupolo con momento monopolar y dipolar igual a cero, y que además tiene simetría axial a lo largo del eje  $z'$  (eje del cuadrupolo) es

$$\Phi_e = \frac{-Q_a}{4} \left( \frac{\partial(\vec{E} \cdot \hat{k}')}{\partial z'} \right), \quad (3.3)$$

donde  $Q_a = Q_{zz}$ , y  $Q_{jk} = \sum_i q_i (3j_i k_i - r_i^2 \delta_{jk})$ , entonces el potencial de interacción es

$$\Phi_Q = -E_0 d^2 q \cos^2 \theta, \quad (3.4)$$

el gráfico del potencial se ilustra en la figura (3.4). La posición de equilibrio estable asociado con  $E_0 > 0$  ocurre para  $\theta = 0$  y  $\theta = \pi$  (cuando el eje del cuadrupolo es paralelo al eje  $z$ ), mientras que para el caso  $E_0 < 0$  la posición de equilibrio estable ocurre en  $\theta = \pi/2$  (es decir, el eje del cuadrupolo es perpendicular al eje  $z$ ). De esta manera se concluye que las orientaciones más probables del sistema, para el problema de una partícula, corresponden a la dirección paralela o perpendicular al campo, dependiendo si el gradiente de  $E_0$  (en la dirección  $z$ ) es positivo o negativo, respectivamente.

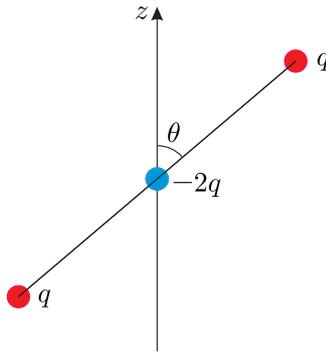


Figura 3.3: Representación del cuadrupolo. El ángulo  $\theta$  se mide entre el eje  $z$  y la orientación del cuadrupolo. Se considera que la carga  $q$  es positiva.

**CAPÍTULO 3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN**  
**3.1. POTENCIAL DEBIDO AL CAMPO EXTERNO**

---

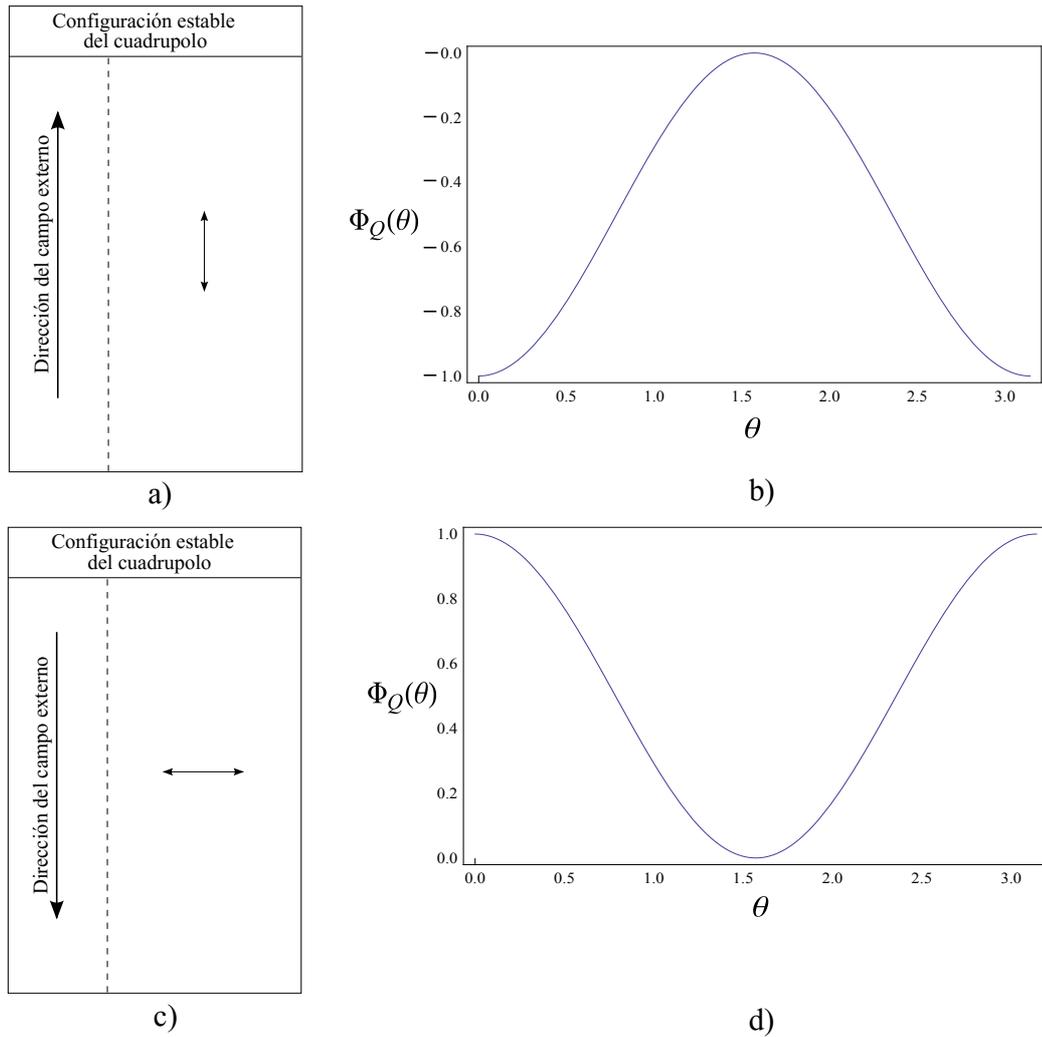


Figura 3.4: a) Se muestra la configuración estable para el cuadrupolo en presencia de un campo externo de la forma  $\vec{E} = E_0 z \hat{k}$ , con  $E_0 > 0$ . En b) se presenta el gráfico de este potencial. En c) y d) se hace lo mismo pero para el caso  $E_0 < 0$ . Aquí consideramos que  $E_0 d^2 q = 1$ .

## CAPÍTULO 3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN

### 3.2. POTENCIAL DE INTERACCIÓN A PARES PARA PARTÍCULAS DIPOLARES Y CUADRUPOLES

---

#### 3.2. Potencial de interacción a pares para partículas dipolares y cuadrupolares

Es importante revisar los potenciales de interacción a pares, ya que se requieren para obtener el potencial efectivo, que se define en la expresión (2.29).

##### 3.2.1. Potencial dipolo-dipolo

Considere dos partículas con momento dipolar  $\mu$  y orientaciones  $\hat{u}_1$  y  $\hat{u}_2$  que están separadas por el vector relativo  $\vec{r}$ . El potencial de interacción dipolo-dipolo en la base de armónicos esféricos está dado por [6]

$$\Phi_{DD}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \sum_{m_1 m_2 m} u^{112}(r) C(112; m_1 m_2 m) Y_{1m_1}^1 Y_{1m_2}^2 Y_{2m}^{*r}, \quad (3.5)$$

donde  $Y_{1m_1}^1$ ,  $Y_{1m_2}^2$ , dependen de las orientaciones  $\hat{u}_1$ ,  $\hat{u}_2$  de las partículas, respectivamente, mientras que  $Y_{2m}^{*r}$  depende de la orientación  $\hat{u}_r$  del vector relativo; además,

$$u^{112}(r) = -4\pi \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \frac{\mu^2}{r^3}. \quad (3.6)$$

En el sistema de referencia molecular (en el que el vector relativo es paralelo al eje  $z$ ), la ecuación (3.5) se reduce a

$$\Phi_{DD}(r, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = -\frac{\mu^2}{r^3} (\cos \varphi \sin \theta_1 \sin \theta_2 - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2) \quad (3.7)$$

donde  $\varphi = \phi_1 - \phi_2$ , o en forma vectorial

$$\Phi_{DD}(r, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = -\frac{\mu^2}{r^3} (\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 - 3(\hat{u}_1 \cdot \hat{k})(\hat{u}_2 \cdot \hat{k})). \quad (3.8)$$

Puede mostrarse que las configuraciones de orientación estables corresponden a ambos dipolos paralelos o antiparalelos al vector relativo, como se muestra en la figura (3.5). En esta figura también se muestra el gráfico de la parte angular del potencial de interacción a pares para los valores particulares de  $\varphi = 0$ ,  $\pi/2$  y  $\varphi = \pi$ , en las cuales se identifican como puntos de equilibrio estable las configuraciones antes mencionadas.

##### 3.2.2. Potencial cuadrupolo-cuadrupolo

Considere dos partículas con momento cuadrupolar  $\Theta$  y orientaciones  $\hat{u}_1$  y  $\hat{u}_2$ , que están separadas por el vector relativo  $\vec{r}$ . El potencial de interacción cuadrupolo-cuadrupolo está dado por [6]

$$\Phi_{QQ}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \sum_{m_1 m_2 m} u^{224}(r) C(224; m_1 m_2 m) Y_{2m_1}^1 Y_{2m_2}^2 Y_{4m}^{*r}, \quad (3.9)$$

donde

$$u^{224}(r) = \frac{8\pi}{3} \sqrt{\frac{14\pi}{3}} \frac{\Theta^2}{r^5}. \quad (3.10)$$

## CAPÍTULO 3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN

### 3.2. POTENCIAL DE INTERACCIÓN A PARES PARA PARTÍCULAS DIPOLARES Y CUADRUPOLES

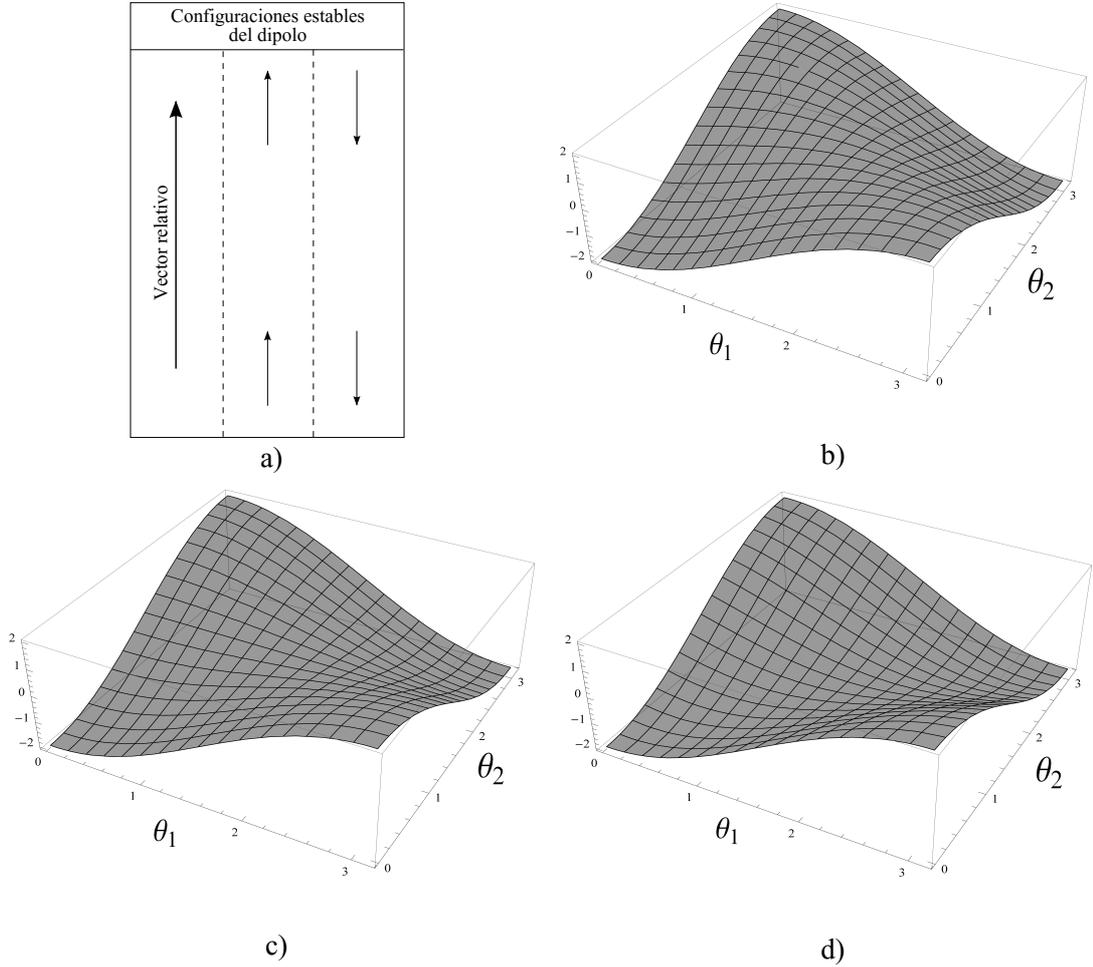


Figura 3.5: a) Representación de las configuraciones estables de la interacción dipolo-dipolo en el sistema de referencia molecular. Se muestran los gráficos correspondientes a la parte angular de este potencial, dado por la ecuación (3.7); aquí sólo se muestra la dependencia de los ángulos polares  $\theta_1$  y  $\theta_2$  correspondientes a las partículas 1 y 2, respectivamente. Los gráficos corresponden a los siguientes valores particulares de  $\varphi$  ( $= \phi_1 - \phi_2$ ): b)  $\varphi = 0$ , c)  $\varphi = \pi/2$  y d)  $\varphi = \pi$ ; nótese que en todos los casos los valores correspondientes a puntos de equilibrio estable permanecen invariantes.

En el sistema de referencia molecular la ecuación (3.9) se reduce a

$$\begin{aligned} \Phi_{QQ}(r, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = & \frac{\sqrt{15}\Theta^2}{4r^3} (2 - 6 \cos^2 \theta_2 + \cos(2\varphi) \sin^2 \theta_2 \\ & - 16 \cos \varphi \cos \theta_1 \cos \theta_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 + \cos^2 \theta_1 (3 + 9 \cos(2\theta_2) - \cos(2\varphi) \sin^2 \theta_2)), \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde  $\varphi = \phi_1 - \phi_2$ . Puede mostrarse que las configuraciones estables de este potencial corresponden a una configuración T entre los cuadrupolos, como se ilustra en la figura (3.6). También se muestran gráficas para la parte angular del potencial (3.11) para valores particulares de  $\varphi = 0, \pi/2$  y  $\pi$ , en las cuales se identifican como puntos de equilibrio estable las configuraciones antes mencionadas.

**CAPÍTULO 3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN**  
**3.3. POTENCIAL EFECTIVO PARA EL DIPOLO Y CUADRUPOLO**

---

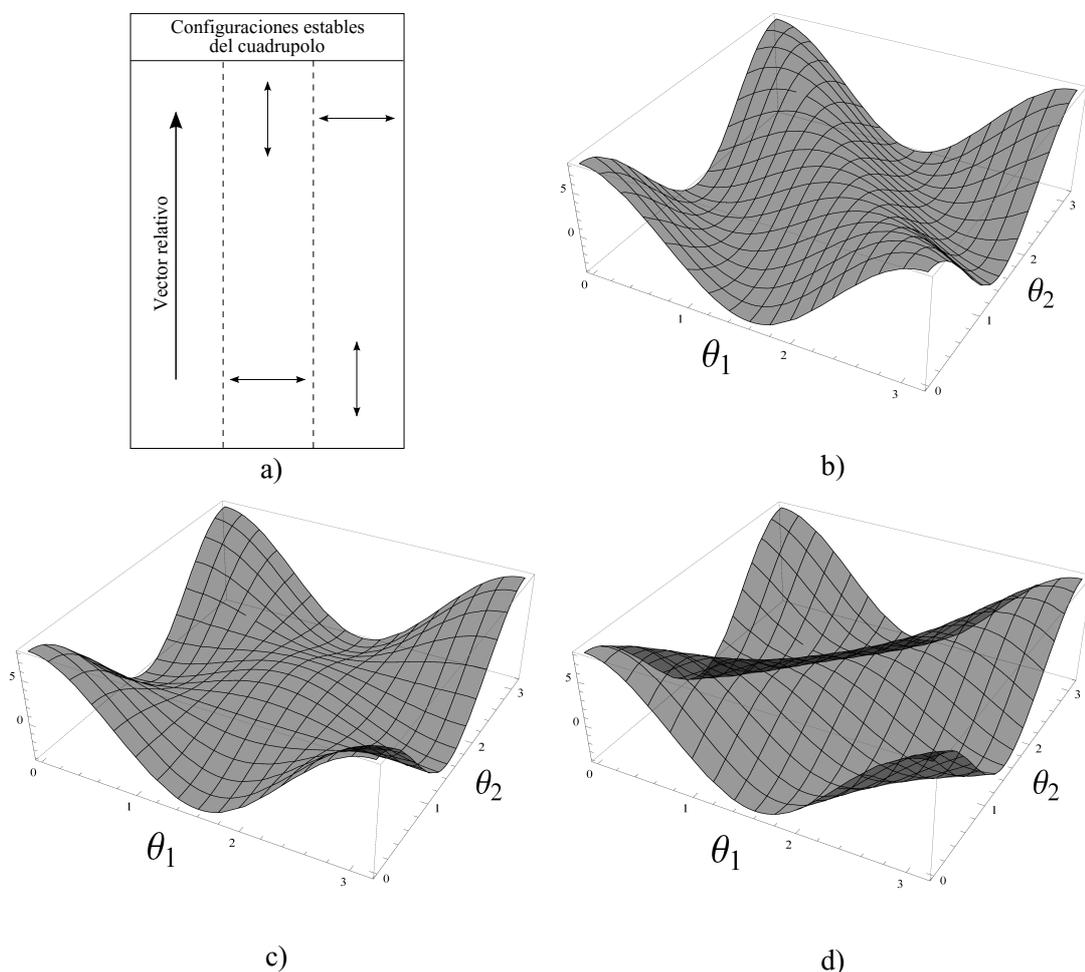


Figura 3.6: a) Representación de las configuraciones estables de la interacción cuadrupolo-cuadrupolo en el sistema de referencia molecular; observe que la configuración tiene forma de “T” o “T” invertida. Se muestran los gráficos correspondientes a la parte angular del potencial de interacción cuadrupolo-cuadrupolo dado por la ecuación (3.11). Aquí sólo se muestra la dependencia en los ángulos polares  $\theta_1$  y  $\theta_2$  correspondientes a las partículas 1 y 2 respectivamente. Los gráficos corresponden a los siguientes valores particulares de  $\varphi$  ( $= \phi_1 - \phi_2$ ): b)  $\phi = 0$ , c)  $\phi = \pi/2$  y d)  $\phi = \pi$ . Obsérvese que en todos los casos los puntos de equilibrio estable permanecen invariantes.

### 3.3. Potencial efectivo para el dipolo y cuadrupolo

Se puede obtener una versión simplificada del potencial efectivo para los sistemas coloidales que se analizan en este trabajo de tesis haciendo una expansión en serie de potencias en la función de correlación a pares (ecuación (2.27)) considerando hasta términos de segundo orden en el potencial de interacción a pares,  $\phi_I(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \vec{r})$ , y sustituyéndola en

**CAPÍTULO 3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN**  
**3.3. POTENCIAL EFECTIVO PARA EL DIPOLO Y CUADRUPOLO**

---

la ecuación (2.29); entonces la expresión del potencial efectivo queda como

$$\Phi_{eff}(\hat{u}_1) = -\rho \int_{\mathcal{R}^3} d\vec{r} \oint d\hat{u}_2 P(\hat{u}_2) \left( -\beta\phi_I + \frac{(\beta\phi_I)^2}{2} \right) \quad (3.12)$$

la ecuación anterior es válida siempre y cuando  $|\beta\phi_I| \ll 1$ . A continuación se presentan las expresiones analíticas que se derivan de la ecuación (3.12) para el caso de dipolos y cuadrupolos.

### 3.3.1. Potencial efectivo dipolar

Sustituyendo la ecuación (3.5) en (3.12), y dado que el sistema tiene simetría axial alrededor del eje  $z$ , debido a la presencia del campo externo (es decir, se tiene que  $P(\hat{u}) = P(\cos\theta)$ , con  $\theta$  el ángulo entre el eje  $z$  y el dipolo), entonces

$$\Phi_{eff}(\theta) = -\frac{4}{9}\pi\rho^*(\mu^{*2})^2 \left( 1 + \frac{1}{5}P_2(\cos\theta) < P_2(\cos\theta) > \right), \quad (3.13)$$

donde  $P_2$  es el polinomio de Legendre de segundo orden,  $\rho^* = \rho\sigma^3$ , con  $\sigma$  el diámetro de una partícula, y  $\mu^{*2} = \beta\mu^2/\sigma^3$ . En general, al promedio  $\langle P_i(\cos\theta) \rangle$ , se le conoce como parámetro de orden  $i$ . Parte del trabajo de esta tesis consiste en determinar el parámetro de orden 2 que aparece en la ecuación (3.13), el cual depende fuertemente de la magnitud del campo externo aplicado al sistema, como se verá en el capítulo de resultados. En la figura (3.7) presentamos el gráfico del potencial efectivo para valores de  $\rho^* = 0,005$ ,  $\mu^{*2} = 0,4$  y  $E^* = 10$ , donde  $E^* = \beta\mu E$ ; nótese que las orientaciones de equilibrio estable corresponden a  $\theta = 0$  y  $\theta = \pi$ , lo cual indica que el potencial de interacción sobre una partícula, debido a las restantes, tiende a orientar a los dipolos tanto en dirección paralela como antiparalela al campo.

### 3.3.2. Potencial efectivo cuadrupolar

Sustituyendo la ecuación (3.9) en (3.12), y asumiendo que el sistema tiene simetría axial alrededor del eje  $z$ , debido a la presencia de un campo externo, se encuentra que el potencial efectivo asociado al sistema cuadrupolar es

$$\Phi_{eff}(\theta) = -\frac{4}{3}\pi\rho^*(\Theta^{*2})^2 \left( 1 + \frac{20}{49}P_2(\cos\theta) < P_2(\cos\theta) > \right) \quad (3.14)$$

$$+ \frac{1}{49}P_4(\cos\theta) < P_4(\cos\theta) > \Big), \quad (3.15)$$

Aquí  $\Theta^{*2} \equiv \beta\Theta^2/\sigma^5$ , con  $\Theta$  el momento cuadrupolar de una partícula. Parte del trabajo de tesis consiste en determinar el parámetro de orden 2 y 4 de la expresión (3.14), éstos parámetros dependen fuertemente de la magnitud del campo externo, como se verá en los resultados. En la figura (3.8) presentamos el gráfico del potencial efectivo para valores de  $\rho^* = 0,005$ ,  $\mu^{*2} = 0,4$ , y valores de campo  $E^* = 10$  para el inciso a) y b), y  $E^* = -10$  para el inciso c) y d); donde  $E^* = \beta\Theta E$ . En la figura (3.8) notamos que las orientaciones de equilibrio estable corresponden a  $\theta = 0$  y  $\theta = \pi$ , para el caso  $E^* > 0$ , y para  $\theta = \pi/2$ , para el caso  $E^* < 0$ ; esto indica que el potencial de interacción sobre una partícula cuadrupolar, debido a todas las demás, tiende a alinear a los cuadrupolos tanto en dirección paralela como antiparalela al campo, para el caso  $E^* > 0$ ; y en dirección perpendicular, para el caso  $E^* < 0$ .

**CAPÍTULO 3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN**  
**3.3. POTENCIAL EFECTIVO PARA EL DIPOLO Y CUADRUPOLO**

---

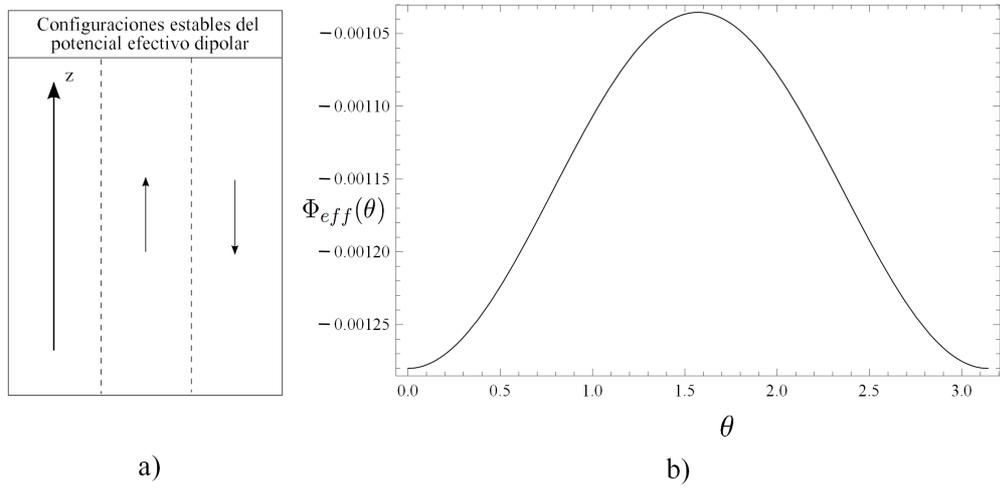


Figura 3.7: a) Se muestran las configuraciones estables asociados al potencial efectivo que experimenta un dipolo. En b) se presenta el gráfico de esta propiedad; el sistema dipolar se encuentra expuesto a un campo de la forma  $\vec{E} = E_0 \hat{k}$ , con  $E_0 > 0$ , se considera que  $\rho^* (= \rho \sigma^3) = 0,005$ ,  $\mu^{*2} (= \beta \mu^2 / \sigma^3) = 0,4$  y  $E^* = 10$ .

**CAPÍTULO 3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN**  
**3.3. POTENCIAL EFECTIVO PARA EL DIPOLO Y CUADRUPOLO**

---

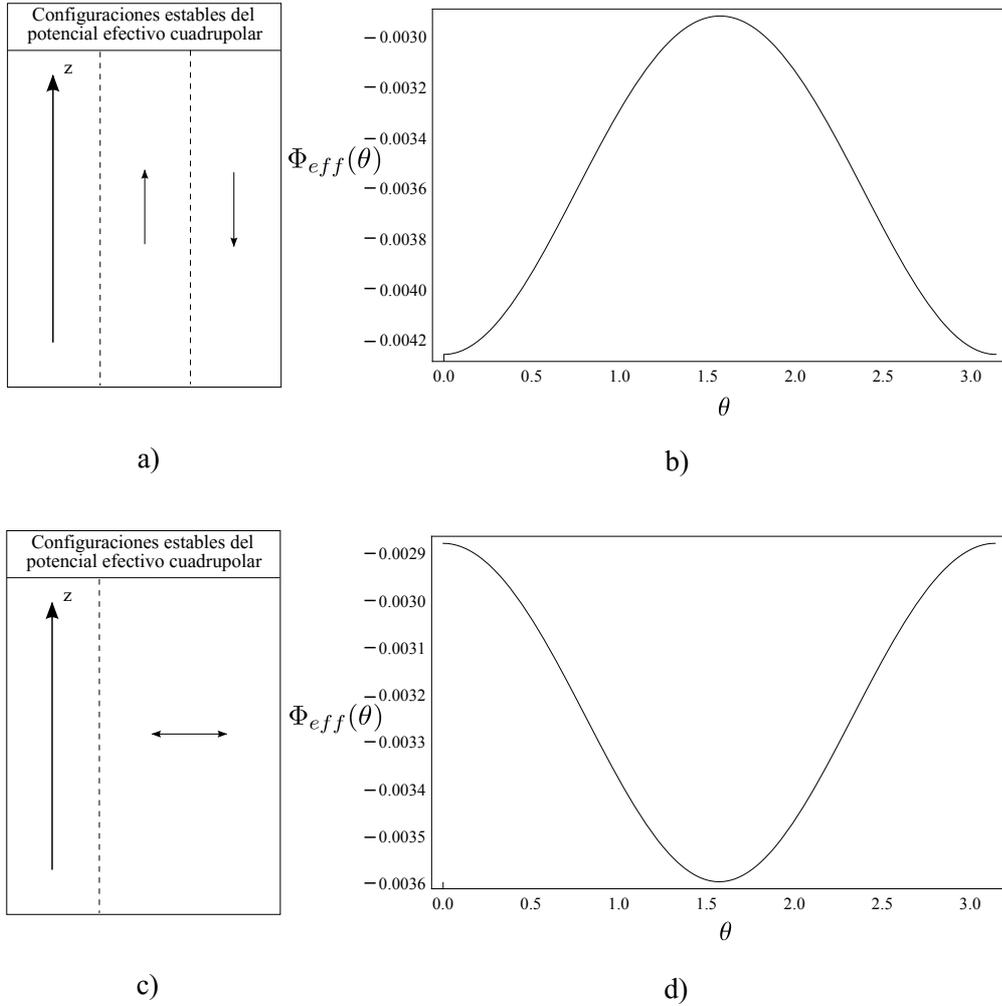


Figura 3.8: En las figuras a) y b) se muestran tanto las configuraciones estables del cuadrupolo asociados al potencial efectivo, como la gráfica del potencial efectivo para un campo dirigido en la dirección  $\hat{k}$ ; análogamente, en los incisos c) y d) se muestran las configuraciones estables y el gráfico del potencial efectivo para un campo dirigido en la dirección  $-\hat{k}$ . El sistema cuadrupolar se encuentra expuesto en un campo de la forma  $\vec{E} = E_0 z \hat{k}$ ; para el inciso b) se considera que  $\rho^*(= \rho \sigma^3) = 0,005$ ,  $\Theta^{*2}(= \beta \Theta / \sigma^5) = 0,4$  y valores de campo  $E^* = 10$ , y para el inciso d)  $E^* = -10$ .



## Capítulo 4

# La función de densidad de probabilidad orientacional

En esta sección presentamos las expresiones finales de la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo para sistemas coloidales dipolares y cuadrupolares, para el problema de una partícula y sistemas diluidos.

### 4.1. Sistema coloidal dipolar

El sistema coloidal dipolar está en un campo externo uniforme de la forma  $\vec{E} = E_o \hat{k}$ . Para el problema de una partícula, la función de densidad de probabilidad orientacional depende sólo del campo externo (ver ecuación (2.25)). De acuerdo con la expresión (3.1), y realizando los cálculos correspondientes, ésta queda como

$$P(\hat{u}) = \frac{E^* \operatorname{csch}(E^*)}{4\pi} e^{E^* \cos \theta} \quad (4.1)$$

donde  $E^* = \beta\mu E_o$ . Para el sistema diluido, y suponiendo un potencial de interacción a pares, se encontró que el potencial efectivo dipolar está dado por (3.13), entonces, de acuerdo con la ecuación (2.32), la función de densidad de probabilidad orientacional es

$$P(\hat{u}) = C e^{E^* \cos \theta + \frac{4}{9}\pi\rho^*(\mu^*)^2(1 + \frac{1}{5}P_2(\cos \theta) \langle P_2(\cos \theta) \rangle)}. \quad (4.2)$$

El parámetro de orden 2 de la ecuación anterior se obtiene numéricamente, el método se describe en el siguiente capítulo.

### 4.2. Sistema coloidal cuadrupolar

El sistema coloidal cuadrupolar está expuesto a un campo externo de la forma  $\vec{E} = E_o z \hat{k}$ . Para el problema de una partícula, y de acuerdo con la expresión (3.4), la función de densidad de probabilidad orientacional de una partícula es

$$P(\hat{u}) = \frac{\sqrt{E^*}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2} \operatorname{Erfi}[\sqrt{E^*}/\sqrt{2}]} e^{E^* \cos^2 \theta / 2} \quad (4.3)$$

**CAPÍTULO 4. LA FUNCIÓN DE DENSIDAD DE PROBABILIDAD  
ORIENTACIONAL**  
**4.2. SISTEMA COLOIDAL CUADRUPOLEAR**

---

donde  $E^* = \beta\Theta E_0$ . Para el sistema diluido y suponiendo un potencial de interacción a pares se encontró que el potencial efectivo cuadrupolar está dado por (3.14), entonces, de acuerdo con la ecuación (2.32), se tiene que la función de densidad de probabilidad orientacional es

$$P(\hat{u}) = C \text{Exp} \left[ \frac{E^* \cos^2 \theta}{2} + \frac{4}{3} \pi \rho * (\Theta^*)^2 \left( 1 + \frac{20}{49} P_2(\cos \theta) \langle P_2(\cos \theta) \rangle + \frac{1}{49} P_4(\cos \theta) \langle P_4(\cos \theta) \rangle \right) \right]. \quad (4.4)$$

Los parámetros de orden 2 y 4 de la ecuación anterior se obtienen numéricamente, el método se describe en el siguiente capítulo.

## Capítulo 5

# Método de determinación de $P(\hat{u})$ y el tensor $S$ para sistemas diluidos

Las funciones de densidad de probabilidad orientacional, para sistemas coloidales dipolares y cuadrupolares diluidos, están dados por las ecuaciones (4.2) y (4.4), respectivamente. La dificultad para determinarlas completamente reside en determinar los parámetros de orden de los cuales depende; en principio éstos parámetros pueden determinarse del siguiente sistema de ecuaciones

$$\langle P_i \rangle = \oint d\hat{u} P(\hat{u}) P_i \quad (5.1)$$

donde  $i = 2$  para el dipolo, e  $i = 2, 4$  para el cuadrupolo, y usando la función de densidad de probabilidad correspondiente. Para ambos sistemas coloidales no es posible resolver el sistema de ecuaciones en forma analítica, así que recurrimos a un método numérico. En este trabajo de tesis aplicamos el método iterativo, se realizó en el programa Mathematica, y consiste de los siguientes pasos:

- a) Se proponen valores numéricos iniciales para las cantidades  $\langle P_i \rangle$ .
- b) Se introducen los valores propuestos  $\langle P_i \rangle$  en la función de densidad de probabilidad orientacional  $P(\hat{u})$  correspondiente.
- c) Con  $P(\hat{u})$  del paso anterior, se calculan nuevos valores numéricos para  $\langle P_i \rangle$ , integrando numéricamente la expresión (5.1), y se toman como una nueva propuesta para las cantidades  $\langle P_i \rangle$ .
- d) Se repiten los pasos b) y c) hasta que las cantidades  $\langle P_i \rangle$  propuestas y calculadas numéricamente permanezcan invariantes.

Una vez que se determina completamente la función de densidad de probabilidad orientacional, estamos en condiciones de calcular el promedio de ensamble de cualquier cantidad que dependa de la orientación de las partículas del sistema.

### 5.1. El tensor $\mathbf{S}$ para sistemas diluidos

El campo externo que consideramos en este trabajo de tesis proporciona una simetría axial a lo largo del eje  $z$ , tanto para el sistema dipolar como el cuadrupolar; bajo estas condiciones, la proposición que se presenta al final del capítulo 1 es válida, y entonces sólo requerimos información de uno de los eigenvalores del tensor  $\mathbf{S}$  para determinarlo completamente. Por conveniencia nos centraremos en el eigenvalor  $\langle u_z u_z \rangle$ ; éste eigenvalor se relaciona directamente con el parámetro de orden 2 de la siguiente manera

$$\langle u_z u_z \rangle = \frac{2\langle P_2 \rangle + 1}{3} \quad (5.2)$$

Tanto para la función de densidad de probabilidad orientacional para el dipolo como del cuadrupolo se requiere del parámetro de orden 2, el cual se calcula numéricamente bajo el método descrito anteriormente. Una vez determinado el parámetro de orden 2, estamos en condiciones de determinar la relación de orden entre los eigenvalores del tensor  $\mathbf{S}$ . Recuérdese que, bajo la condición de simetría axial, se cumple que  $\langle u_x u_x \rangle = \langle u_y u_y \rangle$  y  $\langle u_z u_z \rangle = 1 - 2\langle u_x u_x \rangle$ .

# Capítulo 6

## Resultados

Los sistemas físicos que analizamos consisten de partículas coloidales esféricas con un dipolo o cuadrupolo en sus centros de masa: se estudia el caso de una partícula ( $\rho \rightarrow 0$ ) y de sistemas diluidos. Los coloides están expuestos a un campo externo que les proporciona simetría axial a los sistemas; esencialmente la interacción de las partículas con el campo y la interacción entre ellas dan origen a las fases nemáticas. Nosotros consideramos que el sistema coloidal dipolar está inmerso en un campo externo uniforme de la forma  $\vec{E} = E_0 \hat{k}$ , mientras que el sistema cuadrupolar está en un campo externo de la forma  $\vec{E} = E_0 z \hat{k}$ . Las variables termodinámicas que describen el estado de equilibrio del sistema coloidal son la densidad de número adimensional ( $\rho^* = \rho \sigma^3$ ) y la temperatura escalada, donde  $\mu^{*2} = \beta \mu^2 / \sigma^3 = 0,4$  para el dipolo, y  $\Theta^{*2} = \beta \Theta / \sigma^5 = 0,4$  para el cuadrupolo. El campo externo adimensional se define como  $E^* = \beta \mu E_0$  para el dipolo, y  $E^* = \beta \Theta E_0$  para el cuadrupolo.

### 6.1. Resultados para el sistema dipolar

#### 6.1.1. Parámetro de orden 2

Para el problema de una partícula, usando la función de densidad de probabilidad dada en la ecuación (4.1), se encuentra que el parámetro de orden 2 está dado por

$$\langle P_2 \rangle = \frac{3 + E^{*2} - 3E^* \coth(E^*)}{E^{*2}}. \quad (6.1)$$

Para el sistema coloidal diluido, en la figura (6.1) a) se muestra el resultado numérico para los casos  $\rho^* = 0,005, 0,5$  y  $1$ , en función del campo externo adimensional; la línea continua corresponde al problema de una partícula. Nóte que el parámetro de orden 2 para el sistema diluido prácticamente no se separa del gráfico correspondiente al problema de una partícula. En la figura (6.1) b) se hace patente que el efecto del potencial efectivo es contribuir al incremento en los valores de dicho parámetro.

#### 6.1.2. Tensor de orientaciones

Una vez que tenemos los valores numéricos para el parámetro de orden 2 para sistemas coloidales diluidos, pueden determinarse los eigenvalores del tensor  $\mathbf{S}$  usando la relación

**CAPÍTULO 6. RESULTADOS**  
**6.1. RESULTADOS PARA EL SISTEMA DIPOLAR**

---

(5.2) y la proposición que se enuncia al final de la sección 1.1. Para el problema de una partícula, las expresiones analíticas para los eigenvalores del tensor de orientaciones son

$$\langle u_z u_z \rangle = \frac{E^{*2} - 2E^* \coth(E^*) + 2}{E^{*2}}, \quad (6.2)$$

y

$$\langle u_x u_x \rangle = \langle u_y u_y \rangle = \frac{E^* \coth(E^*) - 1}{E^{*2}}. \quad (6.3)$$

En la figura (6.2) se muestra la dependencia de los eigenvalores en función del campo externo adimensional para las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,5$  y  $1$ . Como es de esperarse, para el eigenvalor  $\langle u_z u_z \rangle$  se observa el mismo comportamiento que el parámetro de orden 2, es decir, su valor se incrementa conforme aumenta la densidad del sistema; por otra parte, los eigenvalores  $\langle u_x u_x \rangle = \langle u_y u_y \rangle$  decrecen, como debe ser, ya que se debe satisfacer que la traza de  $\mathbf{S}$  es igual a 1. Nótese que para el campo externo  $E^* = 0$  los eigenvalores son igual a  $1/3$ , lo cual corresponde a la fase isótropa (vea el inciso a) de la sección 1.1). Conforme la magnitud del campo aumenta, el eigenvalor  $\langle u_z u_z \rangle$  es mayor que los eigenvalores  $\langle u_x u_x \rangle = \langle u_y u_y \rangle$ , lo cual corresponde a la fase nemática uniaxial (vea el inciso b) de la sección 1.1).

### 6.1.3. $P(\hat{u})$ y el parámetro de orden 1

En la figura (6.3) se ilustra la función de densidad de probabilidad orientacional para sistemas diluidos considerando las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ . Como es de esperarse, de acuerdo con las observaciones de los resultados del parámetro de orden 2, a medida que aumenta la densidad del sistema, también se incrementa la probabilidad de que las partículas se orienten en la dirección del campo.

En un trabajo reciente [2] se obtuvo la función de densidad de probabilidad orientacional a través de una serie de polinomios de Legendre

$$P(\hat{u}) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l P_l(\cos \theta), \quad (6.4)$$

donde  $\alpha_l \propto \langle P_l \rangle$ ; en dicho trabajo se recorta la serie hasta cierto valor  $l$ . Esto se justifica debido a que entre mayor es el grado del parámetro de orden, menor es su valor. Sin embargo, pueden surgir ambigüedades en la función de densidad de probabilidad orientacional al considerar valores grandes de campo externo, como se ilustra en la figura (6.4), entonces la serie trunca deja de ser una buena aproximación.

La función de densidad de probabilidad orientacional nos permite calcular otras propiedades del sistema; una cantidad de interés es el parámetro de orden 1, ya que su pendiente inicial (en el límite cuando  $E^* \rightarrow 0$ ) se relaciona con la susceptibilidad del sistema. En la figura (6.5) se muestran los resultados para el parámetro de orden 1. Es evidente que la pendiente inicial del parámetro de orden 1 se incrementa si aumenta la

densidad del sistema, así que la susceptibilidad aumenta también. Para el problema de una partícula el parámetro de orden 1 es

$$\langle P_1 \rangle = \frac{E^* \coth(E^*) - 1}{E^*}. \quad (6.5)$$

## 6.2. Resultados para el sistema cuadrupolar

### 6.2.1. Parámetros de orden 2 y 4

Para el problema de una partícula, usando la función de densidad de probabilidad dada por la ecuación (4.3), se encuentra que los parámetros de orden 2 y 4 están dados por

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{4} \left( \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{E^*} \text{DawsonF}[\sqrt{E^*}/2]} - \frac{6}{E^*} - 2 \right), \quad (6.6)$$

y

$$\langle P_4 \rangle = \frac{5(E^* - 21)\sqrt{E^*} + 3\sqrt{2}(35 + E^*(E^* + 10))\text{DawsonF}[\sqrt{E^*}/2]}{8\sqrt{2}E^{*2}\text{DawsonF}[\sqrt{E^*}/2]}. \quad (6.7)$$

En las figuras (6.6) y (6.7) se muestra el comportamiento de los parámetros 2 y 4 en función del campo escalado  $E^*$  para las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , la línea continua corresponde al problema de una partícula. Al igual que en el caso del dipolo, para valores de  $E^* > 0$ , el efecto del potencial efectivo se hace patente al incrementar el valor de dichos parámetros; para valores de campo  $E^* < 0$ , el parámetro de orden 2 disminuye, mientras que el parámetro de orden 4 se incrementa.

### 6.2.2. Tensor de orientaciones

Una vez que tenemos los valores numéricos para el parámetro de orden 2 para sistemas coloidales diluidos, pueden determinarse los eigenvalores del tensor  $\mathbf{S}$  usando la relación (5.2) y la proposición que se enuncia al final de la sección 1.1. Para el problema de una partícula las expresiones analíticas para los eigenvalores del tensor de orientaciones son

$$\langle u_z u_z \rangle = 2\pi \left( \frac{e^{E^*/2}}{\sqrt{2}\sqrt{E^*}\pi^{3/2} \text{Erfi}[\sqrt{E^*}/2]} - \frac{1}{2E^*\pi} \right), \quad (6.8)$$

y

$$\langle u_x u_x \rangle = \langle u_y u_y \rangle = \frac{1}{4} \left( \frac{-\sqrt{2}}{\sqrt{E^*} \text{DawsonF}[\sqrt{E^*}/2]} + \frac{2}{E^*} + 2 \right). \quad (6.9)$$

En la figura (6.8) se muestra la dependencia de los eigenvalores en función del campo externo adimensional, para  $E^* > 0$ ; notamos de la figura que a medida que se incrementa la densidad del sistema, las partículas tienen mayor tendencia a alinearse en el eje  $z$ , que corresponde a la dirección del campo; nótese que se tiene una fase nemática isótropa para  $E^* = 0$  y una fase nemática uniaxial para valores de campo diferentes de cero, donde el

vector director es paralelo (o antiparalelo) al vector  $\hat{k}$ . Para valores de campo  $E^* < 0$ , los resultados se muestran en la figura (6.9); en este caso, nótese que se tiene una fase nemática normal (vea inciso d) de la sección 1.1) y que a medida que se incrementa la densidad del sistema, la tendencia de la orientación de las partículas es permanecer perpendicular a la dirección  $\hat{k}$ .

### 6.2.3. Función de densidad de probabilidad orientacional

En la figura (6.10) a) se muestra la función de densidad de probabilidad para  $E^* = 10$  y densidades  $\rho^* = 0,005, 0,5, \text{ y } 1$ ; como puede observarse, a medida que se incrementa la densidad del sistema, también aumenta la probabilidad de que las partículas se orienten en dirección  $\hat{k}$  o  $-\hat{k}$ , lo cual describe la fase nemática uniaxial que se muestra en la figura (6.8). En la figura (6.10) b) y c) se presenta la función de densidad de probabilidad orientacional para  $E^* = -10$ ; en este caso, a medida que se incrementa la densidad, la orientación de las partículas coloidales tienen una mayor tendencia a permanecer perpendiculares al eje  $z$ , lo que está de acuerdo con la fase nemática normal mostrada en la figura (6.9).

En un trabajo reciente[2] se reportó la función de densidad de probabilidad orientacional del cuadrupolo para  $E^* > 0$ , que se muestra en la figura (6.11), y la cual se obtuvo a partir de una serie de polinomios de Legendre trunca. Sin embargo, nótese que pueden surgir ambigüedades al considerar valores de campo grandes, dejando de ser la serie una buena aproximación.

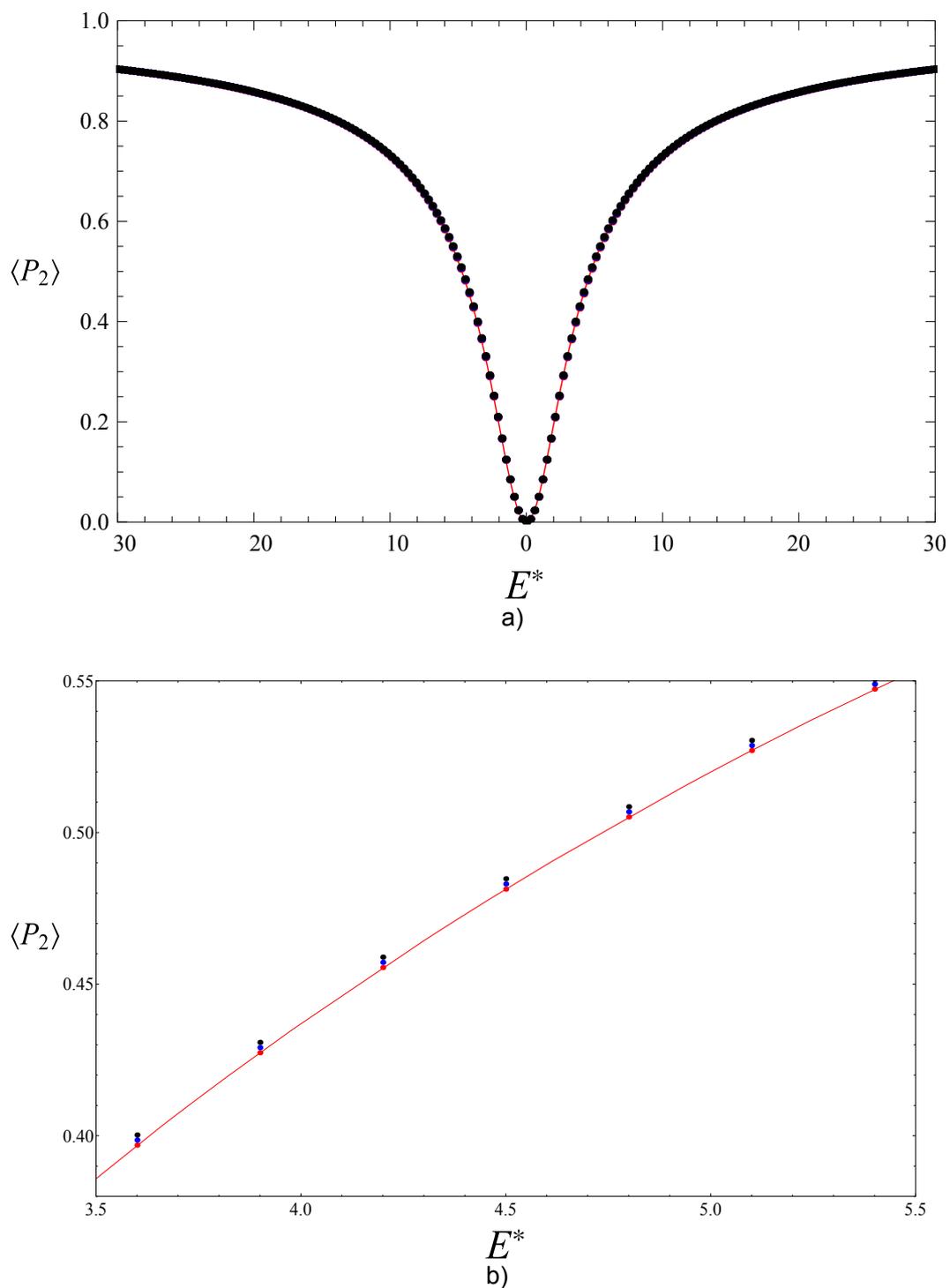


Figura 6.1: a) Parámetro de orden 2 para el sistema coloidal dipolar. La curva continua corresponde al problema de un cuerpo; los puntos dan cuenta de los resultados numéricos para las densidades  $\rho^* = 0,005$ ,  $0,05$  y  $1$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente. En la figura b) se muestra un acercamiento de este gráfico. Observe que el parámetro de orden 2 aumenta en función de la densidad.

**CAPÍTULO 6. RESULTADOS**  
**6.2. RESULTADOS PARA EL SISTEMA CUADRUPOLEAR**

---

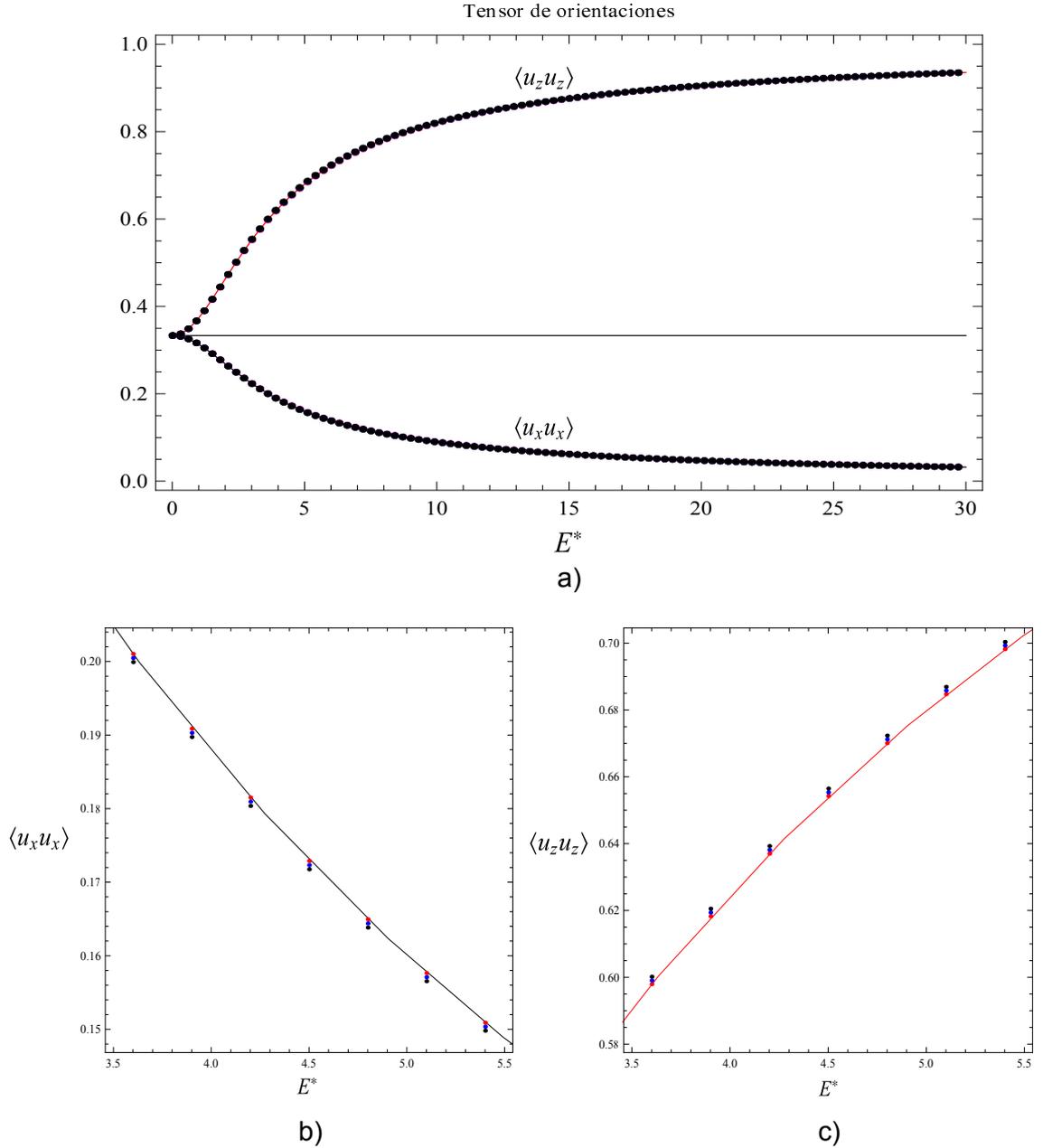


Figura 6.2: a) Eigenvalores del tensor de orientaciones  $\mathbf{S}$  para el sistema coloidal dipolar en función del campo aplicado. La curva continua representa el resultado para el problema de un cuerpo; los puntos corresponden a los datos numéricos para las densidades  $\rho^* = 0,005$ ,  $0,05$  y  $1$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente. En las figuras b) y c) se presentan acercamientos de estos gráficos para los eigenvalores  $\langle u_x u_x \rangle$  y  $\langle u_z u_z \rangle$ , respectivamente. Observe que el eigenvalor  $\langle u_z u_z \rangle$  aumenta en función de la densidad, mientras que  $\langle u_x u_x \rangle$  disminuye.

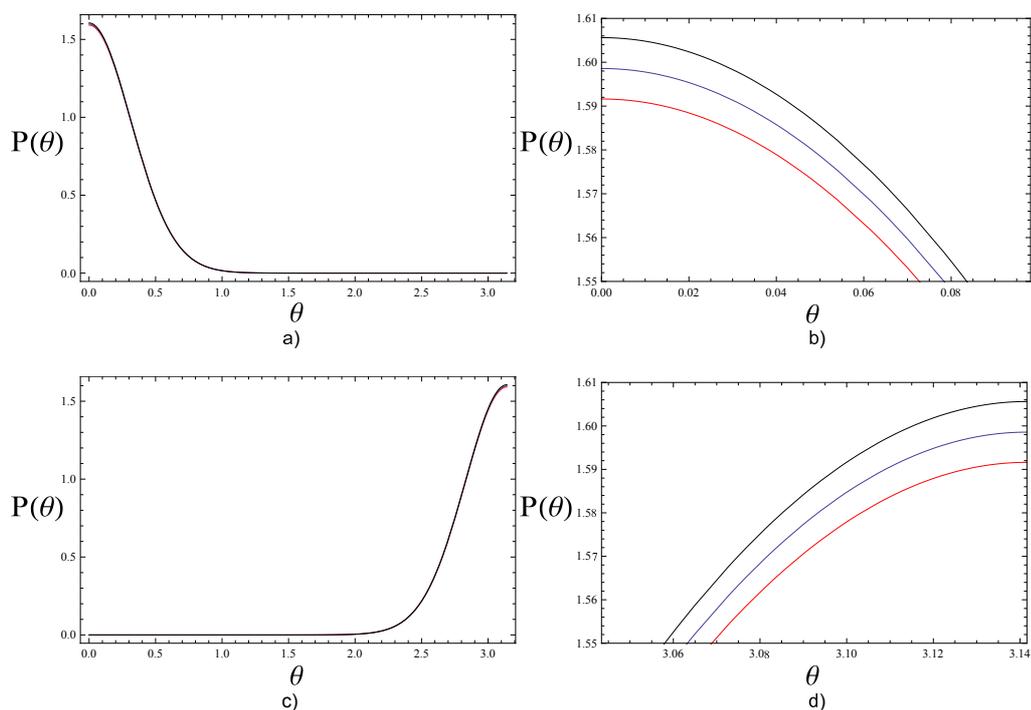


Figura 6.3: a) Función de densidad de probabilidad orientacional para valores de densidad  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , para  $E^* = 10$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente. En b) se distingue la separación entre estas gráficas. En c) y d) se presentan las gráficas para  $E^* = -10$ . Como nota adicional, el gráfico para  $\rho^* = 0,005$  y la función de densidad de probabilidad orientacional para el problema de una partícula son prácticamente indistinguibles.

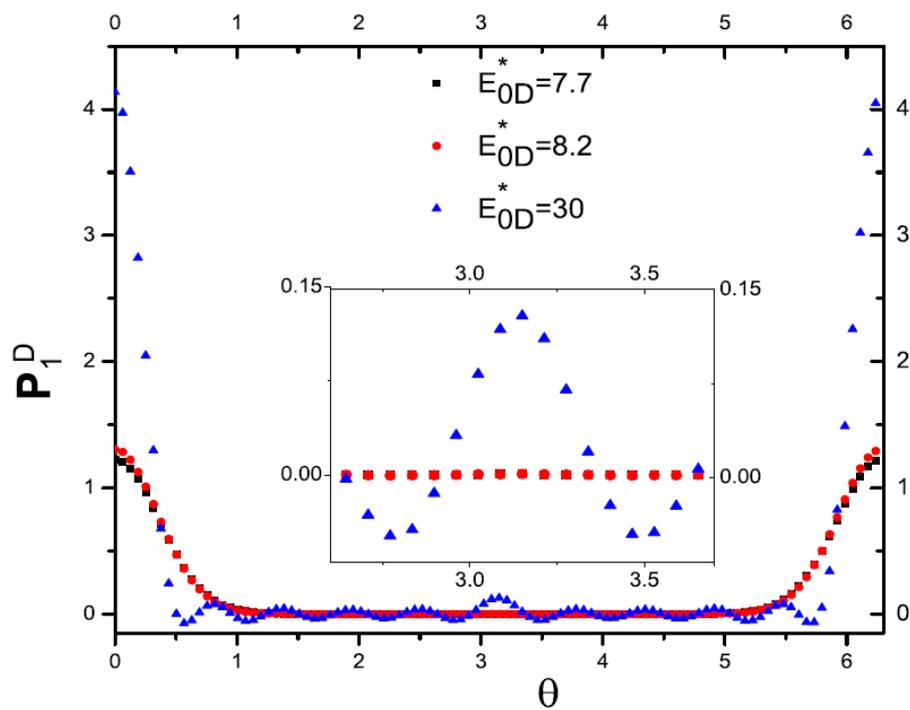


Figura 6.4: Función de densidad de probabilidad para el sistema coloidal dipolar con densidad  $\rho = 0,005$  y valores de campo  $E^* > 0$ , de acuerdo con la referencia [2].

**CAPÍTULO 6. RESULTADOS**  
**6.2. RESULTADOS PARA EL SISTEMA CUADRUPOLAR**

---

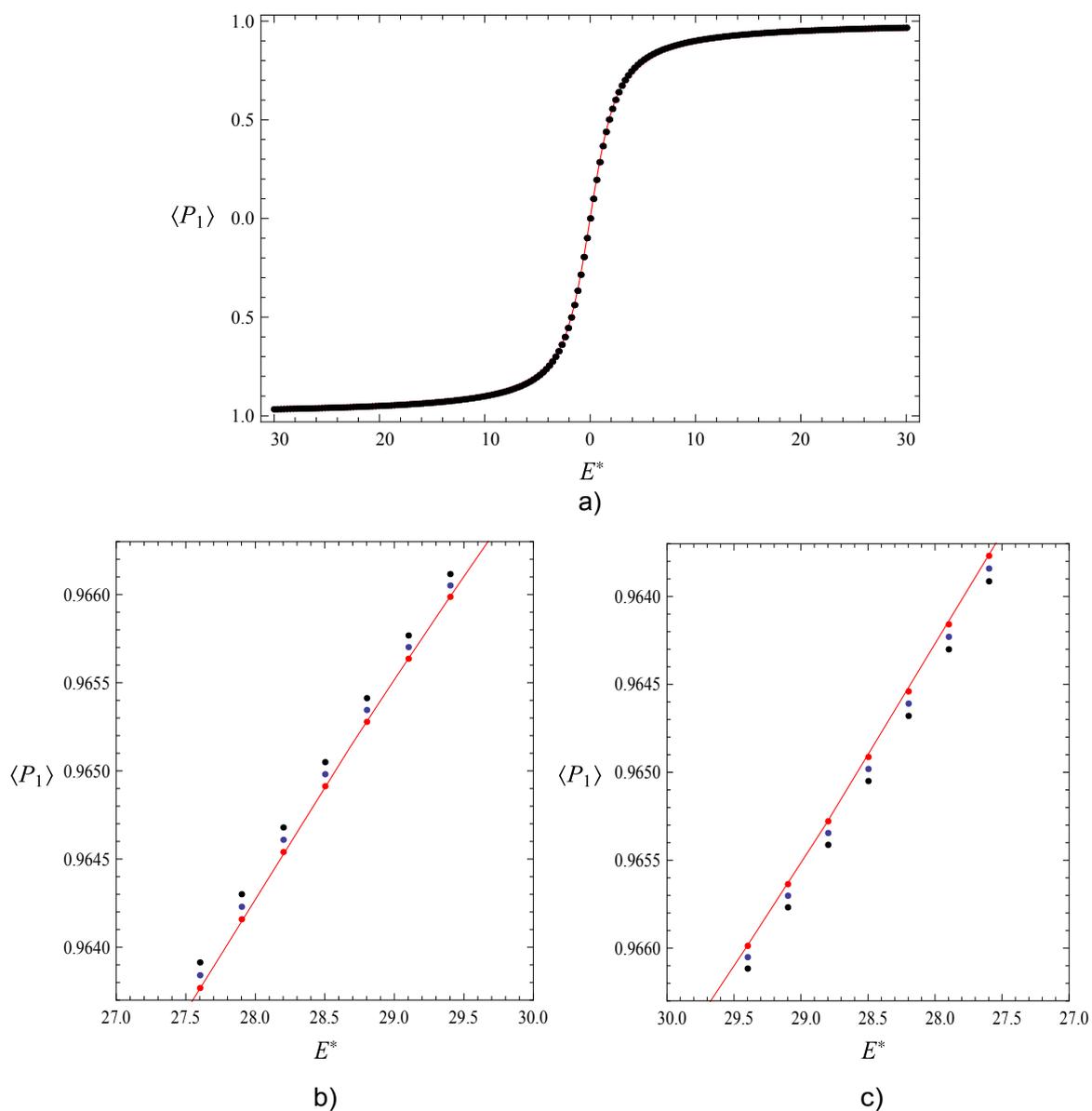


Figura 6.5: a) Parámetro de orden 1 para valores de densidad  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente; la curva continua corresponde al problema de una partícula. En la figuras b) y c) se presenta un acercamiento para valores de campo cercanos a  $|E^*| = 30$ .

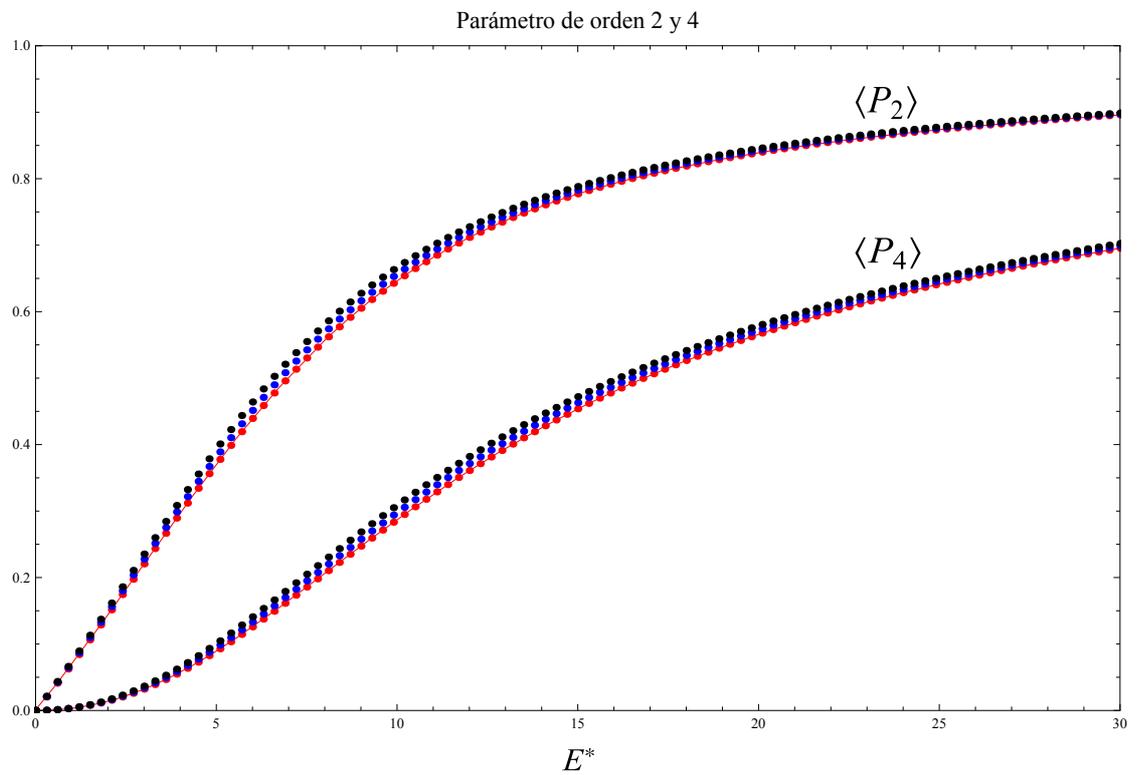


Figura 6.6: Parámetros de orden 2 y 4 para valores de campo  $E^* > 0$ . Se consideran las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente; la curva continua representa el problema de una partícula.

**CAPÍTULO 6. RESULTADOS**  
**6.2. RESULTADOS PARA EL SISTEMA CUADRUPOLEAR**

---

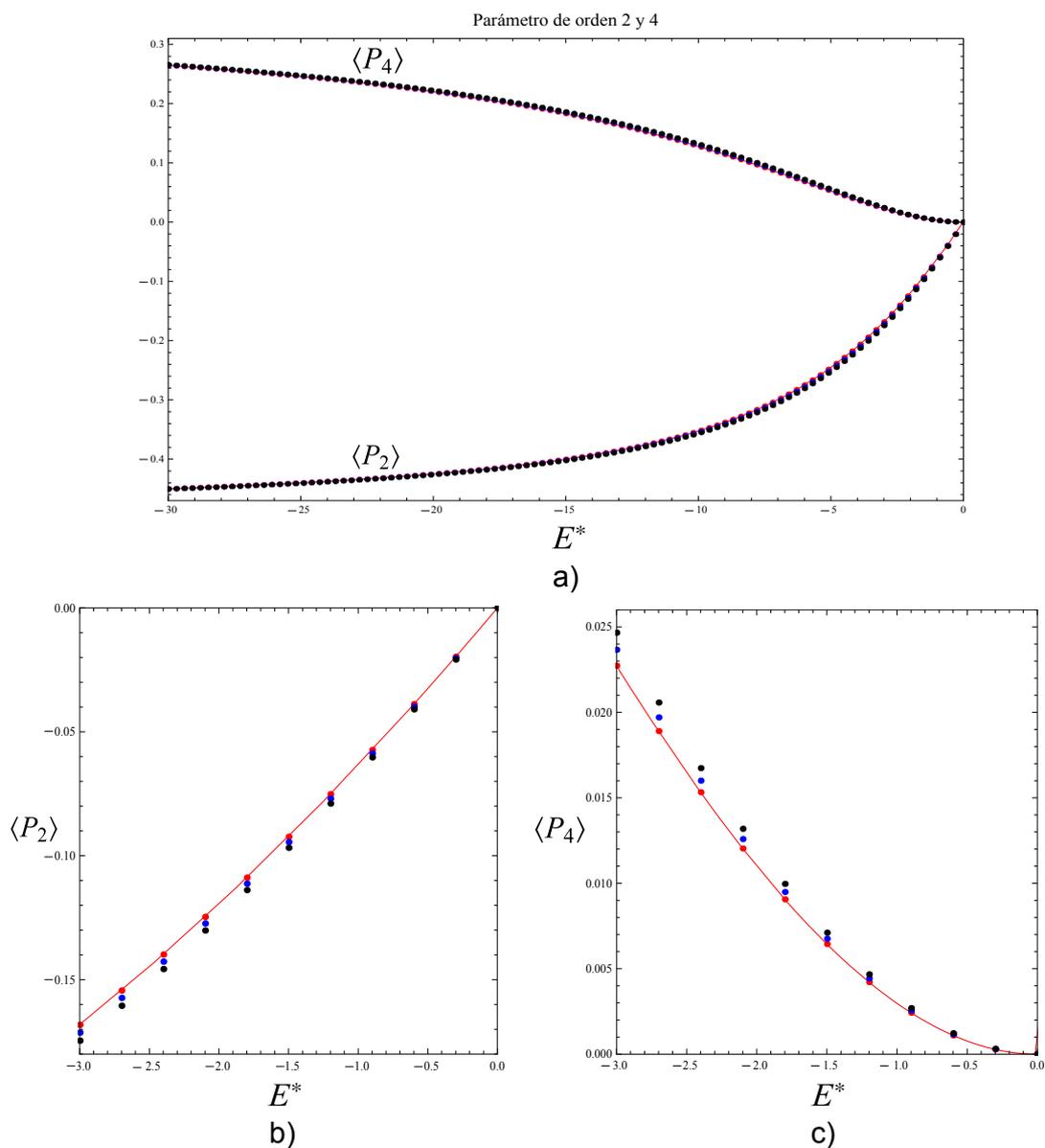


Figura 6.7: a) Parámetros de orden 2 y 4 para valores de campo  $E^* < 0$ , se consideran las densidades  $\rho = 0,005, 0,05$  y  $1$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente; la curva continua representa el problema de una partícula. En las figuras b) y c) se presenta un acercamiento para los parámetros  $\langle P_2 \rangle$  y  $\langle P_4 \rangle$ , respectivamente.

**CAPÍTULO 6. RESULTADOS**  
**6.2. RESULTADOS PARA EL SISTEMA CUADRUPOLEAR**

---

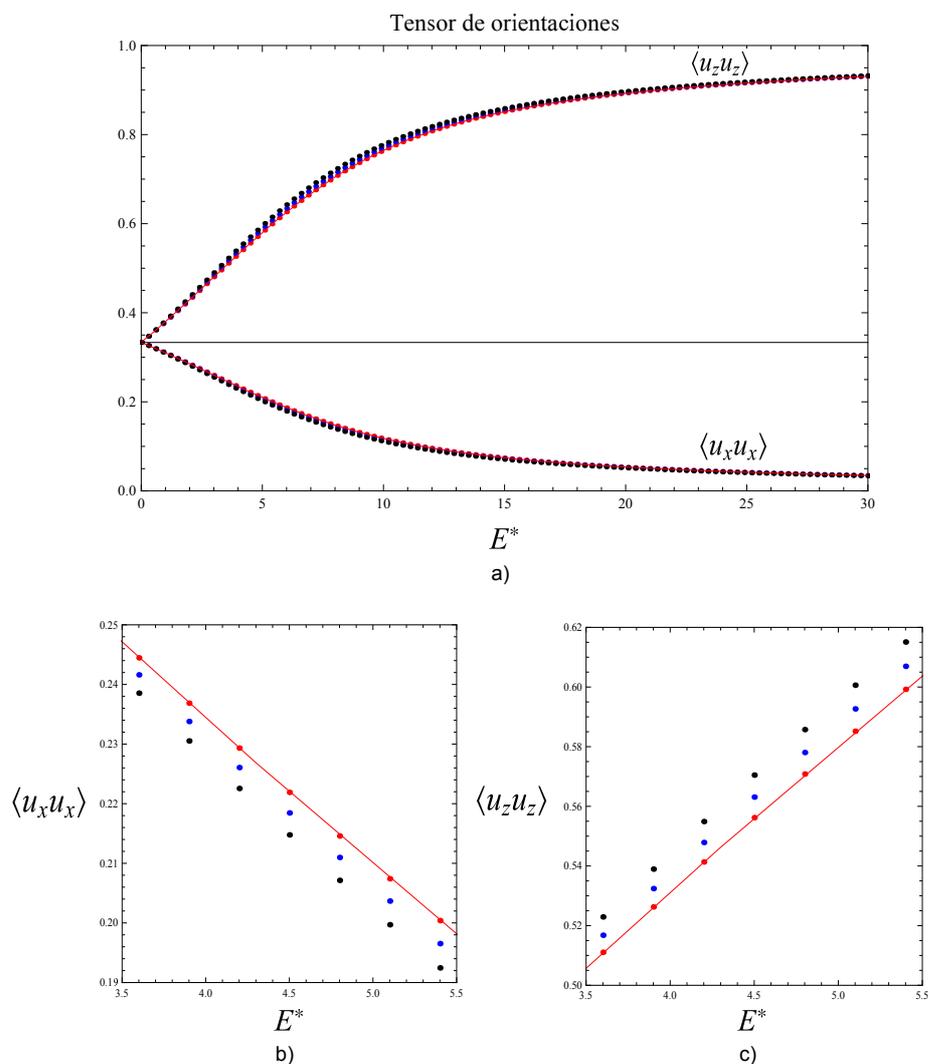


Figura 6.8: a) Tensor de orientaciones para el sistema cuadrupolar para valores de campo  $E^* > 0$ ; se consideran las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , que se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente; la curva continua representa el problema de una partícula. En las figuras b) y c) se presenta un acercamiento a los eigenvalores  $\langle u_x u_x \rangle$  y  $\langle u_z u_z \rangle$ , respectivamente.

**CAPÍTULO 6. RESULTADOS**  
**6.2. RESULTADOS PARA EL SISTEMA CUADRUPOLEAR**

---

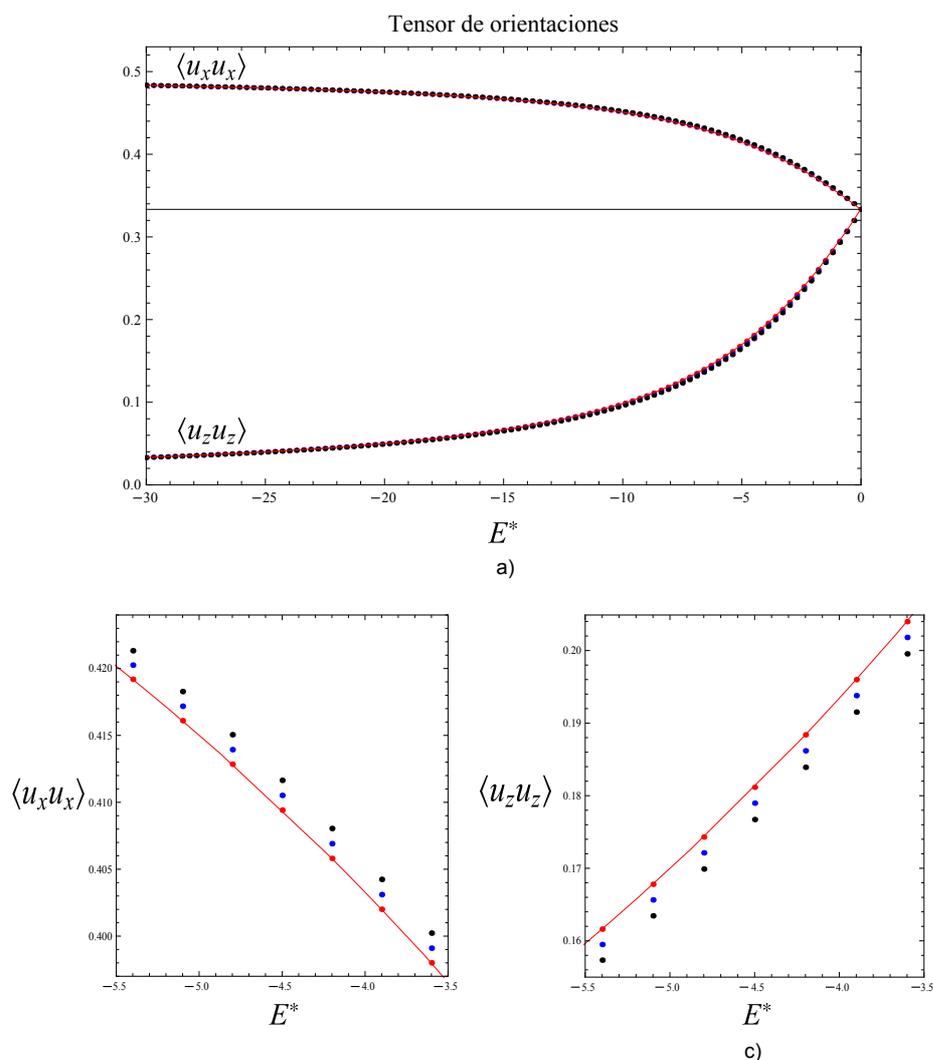


Figura 6.9: a) Tensor de orientaciones para el sistema cuadrupolar para valores de campo  $E^* < 0$ ; se consideran las densidades  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , y los resultados se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente; la línea continua representa el problema de una partícula. En las figuras b) y c) se presenta un acercamiento a los eigenvalores  $\langle u_x u_x \rangle$  y  $\langle u_z u_z \rangle$ , respectivamente.

**CAPÍTULO 6. RESULTADOS**  
**6.2. RESULTADOS PARA EL SISTEMA CUADROPOLAR**

---

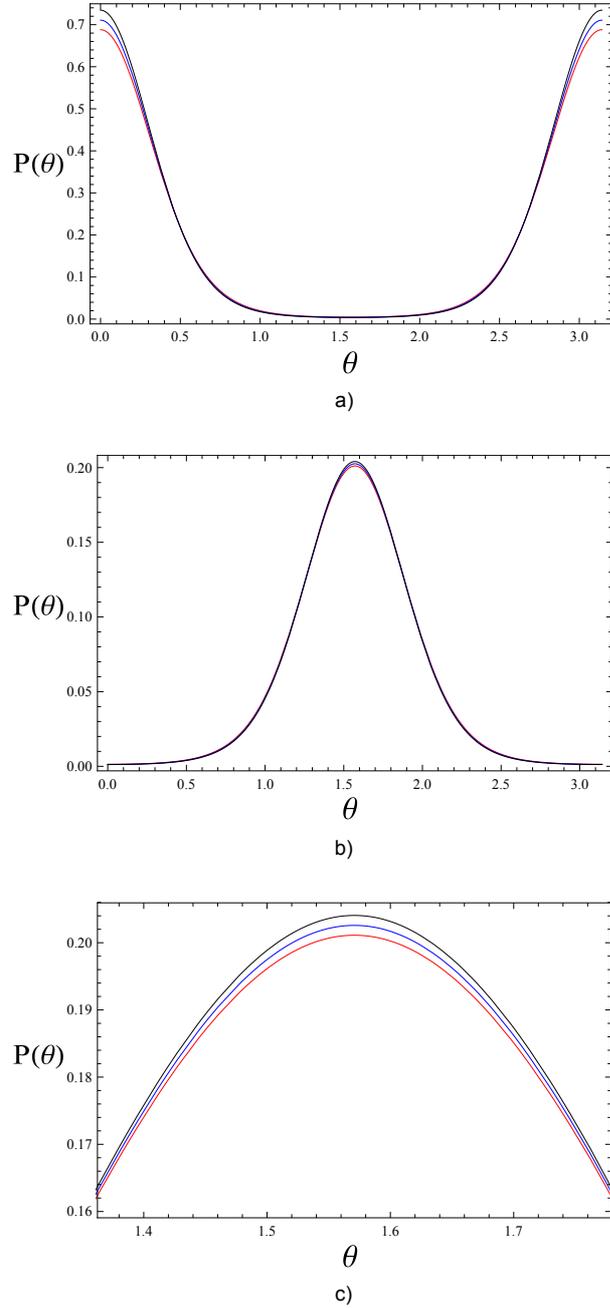


Figura 6.10: Función de densidad de probabilidad orientacional para  $E^* = 10$  y  $E^* = -10$ , respectivamente. Se consideran los valores de densidad  $\rho^* = 0,005, 0,05$  y  $1$ , y los resultados se muestran en los colores rojo, azul y negro, respectivamente. En la figura c) se presenta un acercamiento de la figura b) en una vecindad alrededor de  $\theta = \pi/2$ . Conforme se incrementa la densidad del sistema, los máximos de la función de densidad de probabilidad orientacional aumentan, de modo que el efecto del potencial efectivo es favorecer la fase nemática uniaxial para  $E^* > 0$ , o la fase nemática normal cuando  $E^* < 0$ .

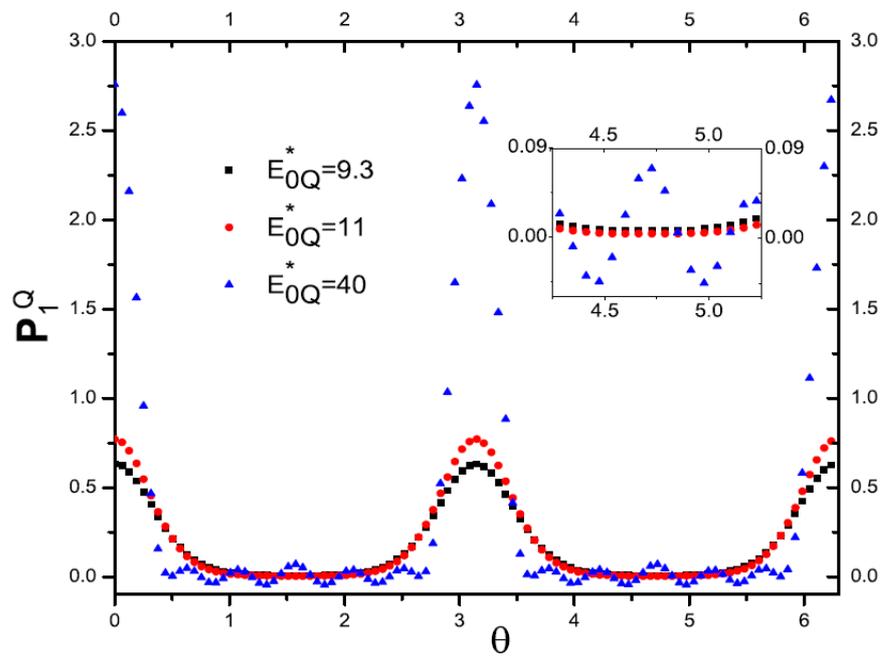


Figura 6.11: Función de densidad de probabilidad para el sistema coloidal cuadrupolar con densidad  $\rho = 0,005$  y valores de campo  $E^* > 0$ , de acuerdo con la referencia [2]



## Capítulo 7

# Conclusiones

En este trabajo de tesis, analizamos las fases de ordenamiento orientacional en sistemas coloidales dipolares y cuadrupolares diluidos, en presencia de un campo externo conveniente. A continuación se presentan las conclusiones pertenecientes a este estudio.

La clasificación de fases nemáticas que propone J. K. G. Dhont y W. J. Briels[1] permiten identificar las fases nemáticas uniaxial y biaxial, en las cuales tiene sentido definir un vector director. En este trabajo de tesis se distingue la fase normal, que es un caso especial de la fase nemática biaxial, para la cual no hay un vector director (vea la figura (1.1) inciso d)) y que puede asociarse al estado orientacional en el que las partículas tienden a permanecer perpendiculares a una dirección dada.

Por la forma de la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo (que es una función monótona cuyo argumento es el potencial total que experimenta una partícula coloidal), las configuraciones de equilibrio estable de una partícula coloidal, debido al potencial total que experimenta, corresponden a las orientaciones más probables de las partículas, y como consecuencia, nos permiten predecir las fases nemáticas de los coloides. En nuestros sistemas coloidales, el potencial debido al campo externo predice las fases nemáticas, ya que este domina sobre el potencial efectivo (recuérdese del capítulo 6, que los resultados obtenidos para sistemas diluidos prácticamente no se desvían del problema de una partícula).

En general, es de esperarse que el potencial externo, debido a un campo conveniente, prediga las fases nemáticas en sistemas multipolares diluidos.

El sistema coloidal dipolar en un campo externo uniforme presenta la fase nemática uniaxial (de acuerdo con la clasificación de fases nemáticas presentada en la sección 1.1) cuyo vector director es paralelo a la dirección del campo, de acuerdo con la función de densidad de probabilidad orientacional. El efecto del potencial efectivo se hace patente cuando se incrementa la densidad del sistema; se encuentra que a altas concentraciones, este potencial refuerza la alineación de las partículas coloidales dipolares en la dirección del campo.

El sistema coloidal cuadrupolar en un campo externo de la forma  $\vec{E} = E_0 z \hat{k}$  pre-

## CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

---

senta dos tipos de fases. Si  $E_0 > 0$ , el sistema presenta una fase nemática axial, donde el vector director es paralelo al eje  $z$ , por otro lado, si  $E_0 < 0$ , el sistema tiene una fase nemática normal. El efecto del potencial efectivo se hace patente cuando se incrementa la densidad del sistema, favoreciendo la fase nemática uniaxial o normal según sea el caso.

La susceptibilidad del sistema coloidal dipolar está dada por la pendiente inicial del parámetro de orden 1; conforme se incrementa la densidad, se observa que la pendiente aumenta (vea figura (6.5)), indicando que la susceptibilidad crece.

Nótese que en una partícula coloidal cuadrupolar es indistinguible la orientación  $\hat{u}$  de  $-\hat{u}$ , en consecuencia, el parámetro de orden 1 es cero. Entonces, para este tipo de partículas, la susceptibilidad del sistema queda dada por el parámetro de orden 2. Ya se dijo que el efecto del potencial efectivo es favorecer el surgimiento de las fases nemáticas al incrementar la densidad del sistema, de modo que la susceptibilidad del sistema cuadrupolar también aumenta.

En un trabajo reciente[2] se obtuvo la función de densidad de probabilidad orientacional a través de una serie de polinomios de Legendre trunca, sin embargo pueden surgir ambigüedades al considerar valores de campo grandes, dejando de ser la serie una buena aproximación. Nuestra función de densidad de probabilidad no tiene esta limitante, ya que usamos la expresión completa de la función de densidad de probabilidad orientacional, en la cual requerimos de un cálculo numérico sencillo para determinarla completamente.

# Bibliografía

- [1] J. K. G. Dhont, W. J. Briels, *Rod-like Brownian Particles in Shear Flow*, Wiley-Vch, 2004
- [2] R. Ramírez-Sánchez, *Propiedades orientacionales en cristales coloidales multipolares*. Tesis de doctorado, FCFM, BUAP, 2012.
- [3] H. S. Huang, J. F. Hainfeld, *Intravenous magnetic nanoparticle cancer hyperthermia*. International Journal of Nanomedicine. 2013:8 2521-2532
- [4] J.K.G. Dhont, *An introduction to dynamics of Colloids*, Elsevier, 1996.
- [5] R. K. Wangness, *Campos electromagnéticos*, Limusa, 2001.
- [6] C. Gray and K. E. Gubbins, *Theory or molecular fluids*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [7] S. Singh, *Phase transitions in liquid crystals*. Phys. Rep. 324, 221 (2000).