



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Susceptibilidad Magnética en un Coloide Dipolar: Aproximación de Boltzmann y MSA

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Antonia Contreras Espíritu

asesorada por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Dra. Honorina Ruíz Estrada

H. Puebla de Zaragoza.
Otoño de 2015



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Susceptibilidad Magnética en un Coloide Dipolar: Aproximación de Boltzmann y MSA

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Antonia Contreras Espíritu

asesorada por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Dra. Honorina Ruíz Estrada

H. Puebla de Zaragoza.

Otoño de 2015

Propiedades orientacionales de rodillos duros y largos.

Tesis

A. Contreras Espíritu

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



Facultad de Ciencias
Físico Matemáticas

Título: Susceptibilidad Magnética en un Coloide
Dipolar: Aproximación de Boltzmann y MSA.

Estudiante: Antonia Contreras Espíritu.

COMITÉ

Dr.
Presidente

Dra.
Secretario

Dra.
Vocal

Dra.
Suplente

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Asesor

Dra. Honorina Ruíz Estrada
Asesora

Índice general

Resumen	III
Introducción	IV
1. Cristales Coloidales	1
1.1. Coloides	1
1.1.1. Propiedades de los coloides	2
1.2. Cristal coloidal	4
1.2.1. Propiedades de Cristales Coloidales	7
1.3. Fuerzas de interacción	10
1.3.1. Fuerzas intramoleculares	10
1.3.2. Fuerzas intermoleculares	11
1.4. Movimiento Browniano	13
1.4.1. La ecuación de Langevin	16
1.5. Escalas de tiempo	17
2. Termodinámica-Estadística	20
2.1. Teoría de Landau - de Gennes	20
2.1.1. Parámetros de orden macroscópicos	22
2.2. Magnetización y susceptibilidad magnética	23
2.3. Parámetros de Orden	26
2.3.1. Parámetros de orden microscópicos	27
3. Ecuación de Smoluchowski	29
3.1. Potenciales de interacción	29
3.1.1. Potencial Externo	29
3.1.2. Potencial a Pares	29
3.1.3. Potenciales efectivos	30
3.2. Función de Densidad de Probabilidad	31
3.3. Deducción de la ecuación de Smoluchowski	32
3.3.1. Ecuación de Smoluchowski para una partícula	37
3.3.2. Ecuación de Smoluchowski para sistemas diluidos	38
3.4. Función de correlación par	38
3.4.1. Aproximación de Boltzmann	38



3.4.2. Aproximación Esférica Media (MSA)	39
4. Funciones de densidad de probabilidad orientacional	42
4.1. Pdf orientacional para una partícula	42
4.2. Pdf orientacional para sistemas diluidos	42
4.3. Aproximación a campos pequeños	43
4.4. Parámetros de orden	43
5. Resultados	45
5.1. Funciones de densidad de probabilidad de una partícula	45
5.2. Funciones de densidad de probabilidad de un sistema diluido	45
5.3. Parámetros de orden	46
5.4. Susceptibilidad Magnética	47
5.4.1. Aproximación de Boltzmann	48
5.4.2. Aproximación MSA	48
5.4.3. Boltzmann vs MSA	49
Conclusiones	55

Resumen

En esta tesis, realizamos un estudio teórico de la susceptibilidad magnética anisótropa de un coloide dipolar, debida a la presencia de un campo externo.

Para esto se requieren los parámetros de orden, que se obtienen a partir de la función de densidad de probabilidad (pdf por sus siglas en inglés) de un cuerpo, que es solución de la ecuación de equilibrio de Smoluchowski. Utilizando la aproximación de Boltzmann y la aproximación esférica media (MSA por sus siglas en inglés) para la función de correlación par; se calculan potenciales efectivos para ambas aproximaciones.

Calculamos y comparamos las susceptibilidad magnética proporcionada por ambas aproximaciones. Esta propiedad se obtiene considerando bajas densidades. La susceptibilidad magnética está en función del parámetro de orden uno $\langle P_1 \rangle$, de acuerdo con la teoría de Landau-de Gennes. Se calcula la curva de magnetización dada por la ecuación de Langevin para campos pequeños; la magnetización es lineal y proporciona la susceptibilidad, lo cual concuerda con nuestros resultados. Al comparar la susceptibilidad calculada por medio de ambas aproximaciones, se tiene que la MSA es una mejor aproximación, comparada con los resultados experimentales.

Introducción

Un cristal coloidal consiste de partículas con un tamaño de aproximadamente $10nm$ - $10\mu m$ inmersas en un solvente.

Los cristales coloidales tales como el virus del tabaco, poseen propiedades mecánicas de los líquidos, como el autofactor de estructura orientacional estático, pero al mismo tiempo propiedades físicas de los cristales, como la susceptibilidad magnética anisótropa [2].

Los cristales coloidales al estar compuestos de cuerpos microscópicos, necesitan de una descripción estadística a un tiempo característico, llamado tiempo difusivo τ_D , en el cual, las coordenadas del momento traslacional y angular de las partículas coloidales relajan al equilibrio térmico, dando así, la descripción estadística de la posición y orientación de las partículas. En este trabajo estamos principalmente interesados en la descripción orientacional del sistema.

Se han hecho modelos de sistemas reales, por ejemplo los glóbulos rojos de la sangre o la eumelanina. En el trabajo de E. Cano et al. [5] se reportan datos experimentales de la magnetización como función del campo aplicado y datos por simulación de Monte Carlo del modelo de esferas duras con dipolo en el centro, para ambos datos se obtiene la curva de magnetización de la eumelanina en acuerdo cualitativo, con nuestros resultados.

En trabajos recientes [1–3] se reportaron fases nemáticas inducidas en coloides dipolares y cuadrupolares, considerando la función de densidad de probabilidad orientacional de un cuerpo para sistemas a dilución infinita y muy diluidos, se encontraron parámetros de orden y se relacionaron con alguna propiedad física del sistema de acuerdo con la teoría de Landau - de Gennes. En el caso de coloides dipolares Butter et al. [4], reportó que al aplicar un campo magnético a las ferropartículas de un ferrofluido, se alinean en dirección a este. La influencia de un campo externo es relevante en las propiedades físicas de coloides dipolares, una de estas propiedades de interés es la susceptibilidad magnética.

Para mayor comprensión de este trabajo se van desglosando los conceptos necesarios en cada capítulo. En el Capítulo 1 se presentan las características y definición de un cristal coloidal, la descripción del movimiento browniano, movimiento que presentan



los coloides y sus tiempos característicos. En el Capítulo 2 se discuten los parámetros de orden, la propiedad física con la que los relacionamos y la teoría de Landau-de Gennes, que nos ayuda a conectarlos y de esta manera obtener la curva de magnetización y la susceptibilidad magnética. En el Capítulo 4 discutimos la obtención de la función de densidad de probabilidad pdf, que es solución de la ecuación de Smoluchowski en equilibrio. En el capítulo 5 se discuten los resultados de este trabajo y los de otros autores [3, 5]. Finalmente se dan las conclusiones.

Capítulo 1

Cristales Coloidales

En este capítulo estudiaremos las propiedades de los cristales coloidales. Nuestro trabajo consiste en obtener una de las propiedades orientacionales de un cristal coloidal, que en nuestro caso es la susceptibilidad magnética anisótropa.

1.1. Coloides

La definición de un coloide no es precisamente la más simple, para definirlo, especifiquemos qué es una solución y una suspensión. La solución se forma cuando una sustancia en menor proporción (solute) se dispersa uniformemente a lo largo de otra (solvente) [6], mientras que, las suspensiones son partículas sólidas no solubles (fase dispersa) dispersas en un medio líquido (fase dispersora). Los coloides pueden ser definidos como el puente que comunica a las suspensiones con las soluciones, es decir, son un paso intermedio entre ambas, marcando un límite entre los sistemas heterogéneos (suspensión) y sistemas homogéneos (solución) [7, 8].

Thomas Graham (1805-1869), químico británico y padre de la ciencia coloidal, estudió la difusión de las sustancias disueltas distinguiendo dos clases de solutos a los que denominó cristaloides y coloides. Los cristaloides se difunden rápidamente en agua, dializan fácilmente a través de las membranas permeables y, al ser evaporadas las soluciones de que forman parte, quedan como residuo cristalino. Los coloides se difunden lentamente, dializan con mucha dificultad y, al ser evaporadas las soluciones de que forman parte, quedan como residuo «semejante a la cola». De esta característica se deduce su nombre [7]. A pesar de estas diferencias, en la actualidad carecen de valor absoluto pues algunas sustancias aparentemente coloides se comportan como cristaloides [7] y viceversa.

El nombre coloide proviene del griego *kolas* que significa que puede pegarse. Este nombre hace referencia a la propiedad que tienen los coloides a tender a formar coágulos de manera espontánea [7].

1.1.1. Propiedades de los coloides

Cualquier partícula que tenga una dimensión lineal entre 1 nm y $1\text{ }\mu\text{m}$ es considerada una partícula coloidal o browniana [9]. Estos límites no deben ser considerados como absolutos, puesto que se les ha tomado sobre la base del poder resolutivo del mejor microscopio posible, usando luz azul para el caso de las partículas más grandes y del ultramicroscopio para el de las más pequeñas [8](ver figura 1.1).

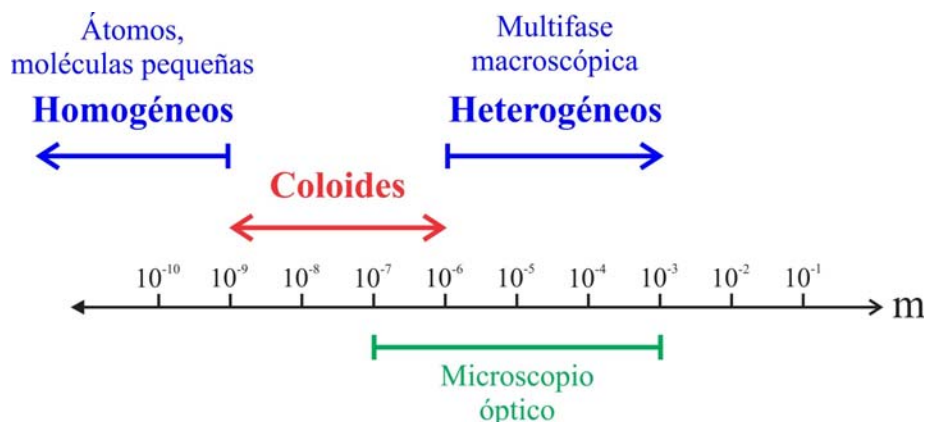


Figura 1.1: Dominio coloidal

Un ejemplo de coloide es la molécula de la hemoglobina, encargada de transportar el oxígeno en la sangre. A pesar de que las partículas coloidales son tan pequeñas, son lo suficientemente grandes para dispersar la luz. Gracias a ellas podemos observar un haz de luz a medida que pasa a través de una suspensión coloidal, a esta dispersión de la luz se le conoce como el efecto Tyndall. Este efecto es el responsable de que podamos ver el haz de luz de un automóvil en un camino lleno de polvo o la luz del Sol a través de la copa de los árboles [6].

En los coloides se habla de partículas coloidales o fase dispersa y de solvente o medio de dispersión [7]. Una dispersión coloidal puede incluso consistir en una única molécula «gigante», gigante en comparación con el medio de dispersión pero lo suficientemente pequeña como para exhibir movimiento térmico [6, 10]. La diferencia entre tamaños radica en la relación que existe entre la partícula coloidal y el medio en el que está [7].

Otra característica de los coloides es que no se sedimentan al dejarlos en reposo [7], estos se separan por medio de coagulación o diálisis. La coagulación puede lograrse al agregar un coagulante a la mezcla, sustancia que reduce las fuerzas eléctricas repulsivas en la superficie de las partículas, logrando así, reunir el material coloidal que se encuentra disuelto en el solvente. Las partículas coaguladas se pueden separar por filtración o simplemente sedimentándose fuera del solvente. La diálisis se puede lograr mediante una membrana semipermeable a través de la cual solo los iones pa-



san, mientras que las partículas coloidales no [6].

En general, podemos clasificar a los sistemas coloidales en diferentes formas, ya sea por su comportamiento físico o químico. En este trabajo presentamos algunas de ellas.

Los sistemas coloidales binarios (partículas coloidales en menor proporción que el medio de dispersión) pueden clasificarse atendiendo al estado físico de sus componentes. Estos se denominan como: aerosol líquido (líquido-gas), aerosol sólido (sólido-gas), espuma (gas-líquido), emulsión (líquido-líquido), sol (sólido-líquido), espuma sólida (gas-sólido), gel (líquido-sólido), sol sólido (sólido-sólido) [11]. Si el medio de dispersión es el agua hay dos tipos importantes de coloides hidrófilo e hidrófobo [6].

Además, dependiendo de la naturaleza de las partículas coloidales, se clasifican en:

- *Liófilo*: presentan afinidad entre las partículas dispersas y el medio de dispersión [7].
- *Liófilos*: no presentan afinidad entre las partículas dispersas y el medio de dispersión [7].
- *Orgánicos e inorgánicos*: de acuerdo a su composición química. A su vez se subdividen en:
 - Orgánicos: metales, no metales, soles de óxidos y sales coloidales.
 - Inorgánicos: soles homopolares, hidroxisoles y soles [8].
- *Esféricos y laminares*; de acuerdo a la forma de la partícula que los forman. Los coloides esféricos tienen partículas globulares más o menos compactas, mientras que los coloides lineales poseen unidades largas y fibrosas. La forma de las partículas coloidales puede determinarse de manera aproximada ya que, en la mayoría de los casos, puede ser muy compleja: elipsoides de revolución (proteínas), también semejantes a discos (oblatos); cigarro puro (prolatos), barras, tablillas, cintas o filamentos (polietileno y caucho)(ver figura 1.2). Como primera aproximación se pueden reducir a formas relativamente sencillas como la esfera que además representa muchos casos reales: partículas esencialmente fluidos, dispersiones de plásticos y caucho en agua (látex), así como en muchos negros de carbono son casi esféricas, al igual que en ciertos virus y las gotitas de un líquido dispersas en otro para formar una emulsión. Las propiedades mecánicas de una dispersión coloidal dependen en primer lugar de la forma de las partículas. Por ejemplo las dispersiones de partículas esféricas tienen bajas viscosidades, y las de partículas lineales, que pueden enredarse entre sí, tienen altas viscosidades [8]. En este trabajo los objetos de estudios serán los coloides esféricos.

Los sistemas coloidales se mantienen unidos por las fuerzas de interacción entre partículas, es decir, las fuerzas intermoleculares y no por las fuerzas intramoleculares

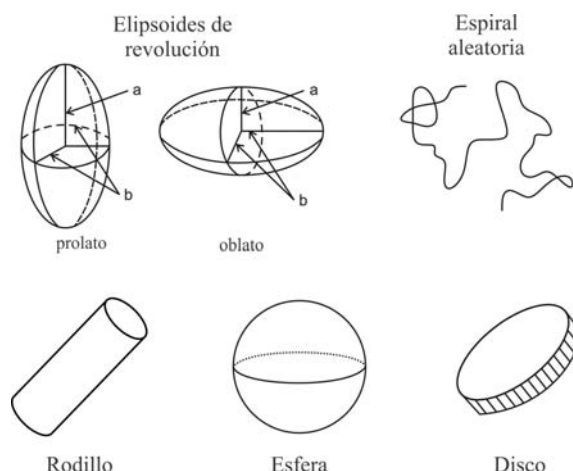


Figura 1.2: Morfología coloidal.

(enlaces químicos). En general, un sistema coloidal es eléctricamente neutro (Ghosh, 2009, p.10), las partículas coloidales se cargan eléctricamente y poseen el mismo tipo de carga, negativa o positivo, mientras que el medio de dispersión posee una carga igual pero opuesta. Por tanto, las partículas coloidales se repelen entre sí. El origen de la carga las mezclas coloidales se puede deber a:

- La adsorción preferencial de cationes o aniones por partículas coloidales.
- Las partículas coloidales llevan una carga.
- Durante la formación de coloides, especialmente por el método de arco de Bredig, las partículas coloidales captan electrones y se cargan [11].

Si un campo externo actúa sobre las partículas ya sea, para orientarlas, moverlas o concentrarlas, la respuesta a éste es instantánea; esto se deriva de la ecuación del ímpetu $Ft = mv$. Como la masa del coloide es muy pequeña, el tiempo requerido para cambiar el estado base es esencialmente nulo. La capacidad de manipulación de las partículas coloides a través de un campo externo ofrece una de las estrategias importantes para el control de los sistemas coloidales [12], capacidad que aprovechamos en este trabajo.

1.2. Cristal coloidal

Usando el modelo de esfera dura con un dipolo en su centro de masa para un sistema coloidal se logra obtener asimetría en la partícula browniana, de esta manera los cristales coloidales presentan propiedades idénticas a las de los cristales líquidos.

Como bien dijera de Gennes, desde nuestros años de primaria hemos aprendido que la materia solo existe en tres estados: sólido, líquido y gas. Sin embargo, gracias a

las investigaciones realizadas los últimos ciento treinta años sabemos que ésto no es correcto. Existen ciertos materiales orgánicos llamados *cristales líquidos* que presentan una «cascada» de transiciones implicando nuevas fases [13,14].

El cristal líquido fue descubierto en 1888 por Friedrich Reinitzer (1857-1927) cuando, al estudiar el benzoato de colesterilo, observó una fase extraña intermedia entre la masa fundida líquida y la fase cristalina al calentar y enfriar dicha sustancia. Reinitzer envió una muestra del componente a Otto Lehmann (1855-1922), quién comprendió que se trataba de un nuevo estado de la materia. Lehmann observó las fases intermedias y decidió darle el nombre de cristales líquidos [15,16].

El momento del descubrimiento de los cristales líquidos tuvo mala suerte, coincidiendo con el período del asentamiento de los fundamentos de la física moderna pero, cerca de los 70's se desarrolló el conocimiento básico del estado líquido-cristalino. Por un tiempo se creyó que esta ciencia estaba casi terminada, sin embargo, se ha ampliado más en los últimos treinta años desde su descubrimiento. Entre algunos de los principales autores a este desarrollo, se encuentran Leslie, Saupe y especialmente de Gennes [16,17]

A pesar de ello, no es posible dar una definición concisa del cristal líquido, pero tenemos un panorama general gracias a sus características y estructuras más sobresalientes. Las propiedades mecánicas y simétricas del estado líquido-cristalino son intermediadas entre las de un líquido y las de un cristal. Por esta razón, Lehmann decidió llamarlos cristales líquidos, un nombre más apropiado sería fase mesomórfica, fase mesogénica o mesofase [13,17].

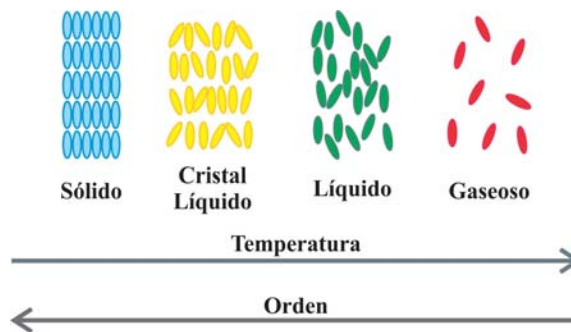


Figura 1.3: Esquema fases de la materia.

Para comprender mejor el estado cristal-líquido, la diferencia básica entre un cristal y un líquido es que las moléculas en un cristal se ordenan formando enrejados (en 3D) mientras que en un líquido no [13]. Además el cristal líquido debe presentar al menos una dirección de orden y poseer un alto grado de anisotropía [13,16]. Ver figura 1.3.



Para darle paso a las mesofases del cristal líquido se tienen tres tipos de ordenamiento:

- Orden orientacional: Es el más sencillo de los tipos de orden. Se refiere al grado de ordenamiento de las moléculas, las cuales en promedio, están orientadas de manera paralela a lo largo de una dirección específica \hat{n} , conocido como director, en nuestro caso la dirección del campo en el eje Z . El grado de orden está denotado por el parámetro de orden orientacional $S = 1/2(\cos^2\theta - 1)$. Típicamente este parámetro de orden es una función de la temperatura [18,19].
- Orden posicional o traslacional: Se refiere al grado de ordenamiento en que las moléculas o grupos de moléculas, en promedio, muestran simetría traslacional. Aquí el sistema permanece invariante bajo traslación [18,19]. Dependiendo del grado de orden posicional surgen diferentes mesofases.
- Orden de enlace orientacional: En este contexto, en lo que se refiere a enlace no es un enlace químico, más bien es una línea que une los centros de dos moléculas adyacentes sin necesidad de una separación regular a lo largo de esta línea. Si la orientación de estos enlaces se conserva durante un largo alcance con respecto a la línea de los centros el sistema posee entonces, orden de enlaces orientacionales [18,20].

Asimismo dependiendo de la naturaleza de su estructura molecular, un compuesto puede pasar a través de diferentes tipos de fases de cristal líquido mientras transitan de una fase ordenada a una desordenada, o viceversa. Los cristales líquidos que dependen de la temperatura para dicho cambio de fase, se denominan cristales líquidos termotrópicos. Los cristales líquidos que dependen de la concentración de la mezcla se les llaman cristales líquidos liotrópicos [14,19].

La simetría de los cristales líquidos es una de las principales guías en el estudio de los mismos, ya que las propiedades físicas que poseen dependen de la simetría de la mesofase [18]. Algunos de los ejemplos más comunes de las mesofases (figura 1.4) son:

- Fase isotrópica, (I): No existe ningún tipo de orden posicional u orientacional de las moléculas del sistema.
- Fase nemática (N): Las posiciones de las moléculas carecen de orden posicional pero existe una tendencia de las moléculas a orientarse preferencialmente en una dirección específica definida por el director [14,19].
- Fase esméctica (Sm): Básicamente las moléculas siguen ordenadas pero sus posiciones se mantienen ordenadas sólo en una dirección, desarrollando lajas de material, siendo esta dirección (el orden posicional) perpendicular a los planos que forman las lajas. Las posiciones de las moléculas vistas en el plano de las lajas se encuentran desordenadas. Hay tres tipos principales de fase esméctica: A, C, C* [14,19]. En la esméctica A (SmA), el director es normal al



plano de las capas y pose simetría rotacional sobre el director. En la esméctica C (SmC) es similar a la A, excepto que el director está inclinado con respecto a la capa normal. La esméctica C* (SmC*) está formada por moléculas ópticamente activas, es decir, cuando la fase esméctica C se «dopa» con una sustancia quiral (produce rotación en la luz polarizada) [19].

- Fase colestérica (Ch): Similar a la nemática, sin embargo, el director no es un vector uniforme o constante en el espacio, sino que describe una rotación a lo largo de un eje en el espacio, dando como resultado una estructura helicoidal [14, 19].
- Fase columnar (C): Cuando las moléculas que poseen forma de discos se apilan en columnas. Estas, se embanan juntas para formar una matriz cristalina bidimensional. El arreglo dentro de las moléculas y el arreglo de las columnas conducen a nuevas mesofases [19].

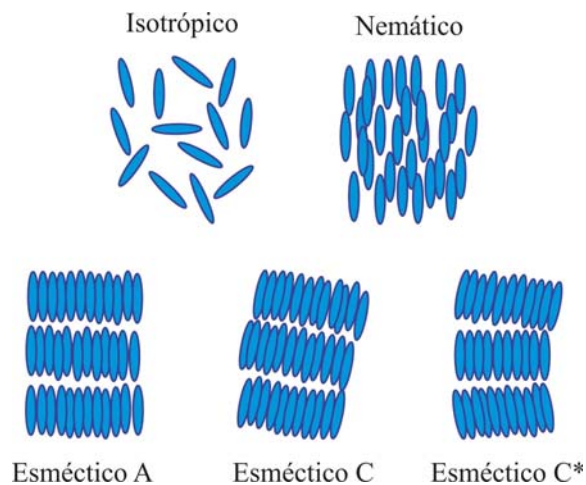


Figura 1.4: Esquema de las mesofases en el cristal líquido

1.2.1. Propiedades de Cristales Coloidales

Como habíamos mencionado uno de los requisitos fundamentales de los cristales líquidos es su alto grado de anisotropía, la cual se presenta en las propiedades físicas del sistema. Por ejemplo, en la viscosidad, en las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas [21].

El hecho que haya un orden orientacional en el sistema (fase nemática) introduce la anisotropía al mismo [18]. La anisotropía depende de la dirección del vector director, es decir, no todas las direcciones son equivalentes [17]. En esta sección presentamos algunas de las propiedades anisótropas de estos sistemas.

Viscosidad

La resistencia de la sustancia a fluir cuando se somete a un flujo cortante se conoce como viscosidad [21]. El comportamiento viscoso de los cristales líquidos da pronunciados efectos en el comportamiento dinámico del sistema. En particular, el aumento de viscosidad a bajas temperaturas es actualmente uno de los factores limitantes de muchas aplicaciones de cristales líquidos. La viscosidad puede ser expresada como *viscosidad cinemática* η o *viscosidad dinámica* ν . Para la determinación de ν , la densidad ρ del material tiene que ser conocida:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.1)$$

La viscosidad de cualquier material es una propiedad colectiva resultante de la interacción de las moléculas entre sí. Por tanto, una fuerte dependencia de la viscosidad en el ambiente molecular está presente. Para una caracterización completa de un cristal líquido nemático son necesarios diferentes coeficientes de viscosidad.

Hay cinco coeficientes de viscosidad anisótropa dependiendo de la orientación relativa de las moléculas con respecto al flujo del material: η_1 el director es perpendicular al flujo y paralelo a la velocidad del gradiente, η_2 el director es paralelo al flujo y perpendicular a la velocidad del gradiente, η_3 el director es perpendicular al flujo y perpendicular a la velocidad del gradiente. Estos tres coeficientes son llamados las *viscosidades de Miesowicz* difíciles de determinar. Además tenemos el coeficiente de viscosidad simétrico η_{12} en el cual el director está a 45 del flujo y de la velocidad del gradiente y el coeficiente de viscosidad rotacional γ_1 , el cual es la rotación de la molécula alrededor del eje perpendicular [17].

Auto-difusión

La auto-difusión (SD por sus siglas en inglés) es un movimiento molecular activado térmicamente que no afecta al orden orientacional de la mesofase. Generalmente, a partir de los resultados experimentales, se observa la anisotropía en las constantes de difusión: la difusión D_{\perp} , que se mide en la dirección perpendicular al director y es menor que la difusión D_{\parallel} , la cual se mide en la dirección paralela al director.

El coeficiente de difusión D_{\parallel} aumenta con la densidad en la fase nemática inicialmente, alcanza un valor máximo y luego disminuye. Esta disminución de la difusión, con un aumento adicional de la densidad, se atribuye al aumento de las colisiones en las densidades más altas. La constante de difusión D_{\perp} disminuye monotónicamente en la forma usual. Este efecto parece estar asociado con la variación de la densidad del parámetro de orden nemático cerca de la transición de fase.

Frecuentemente, la constante de difusión promedio:

$$\langle D \rangle = \frac{1}{3} (2D_{\perp} + D_{\parallel}) \quad (1.2)$$



se define así, esperando que sea igual a la constante de difusión en la fase isotrópica. Varias teorías se discuten en la literatura asumiendo la validez de la ley de Fick para la auto-difusión en cristales líquidos, con el fin de explicar las propiedades de difusión en términos de las propiedades moleculares [22].

Índice de refracción

Hablar de índices de refracción es hablar de la velocidad de propagación de la luz en un medio. Dado a que el cristal líquido es anisótropo, la velocidad de propagación de la luz no es uniforme, ya que depende de la dirección y de la polarización de las ondas de luz que atraviesa el material. Por tanto, el material posee diferentes índices de refracción en diferentes direcciones [21].

En general los cristales líquidos uniaxiales son birrefringentes, es decir, poseen dos índices de refracción diferentes [19, 21]. Un índice de refracción corresponde a la luz polarizada paralela al director, el índice extraordinario n_e , y el otro es para la luz polarizada perpendicular al director, índice ordinario n_o [16]. Cuando la temperatura aumenta, la birrefringencia del sistema disminuye y es cero en la transición $N-I$ [19].

La birrefringencia o anisotropía óptica está definida por:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (1.3)$$

Si $n_e > n_o$ la birrefringencia será positiva, si $n_e < n_o$ la birrefringencia será negativa [16].

El grado de orden de orientación y por lo tanto la birrefringencia se pueden manipular fácilmente con la ayuda de campos magnéticos, eléctricos u ópticos [19].

Permitividad dieléctrica

Al aplicar un campo eléctrico al sistema obtenemos una respuesta, esta es la llamada permitividad dieléctrica ϵ [21]. Si aplicamos el campo eléctrico a lo largo del director la permitividad será paralela a éste ϵ_{\parallel} . Sin embargo, si aplicamos el campo eléctrico perpendicular al director la permitividad será ϵ_{\perp} , y se considera un solo valor del mismo [17].

La anisotropía de la permitividad dieléctrica está dada por

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad (1.4)$$

$\Delta\epsilon$ desaparece en la fase isotrópica y se vuelve máxima cuando la fase nemática está perfectamente ordenada [18], el signo de $\Delta\epsilon$ es de mayor importancia en aplicaciones de dispositivos de cristal líquido [16]. Debido a la anisotropía en la constante dieléctrica, las moléculas pueden alinearse de manera paralela o perpendicular a los campos aplicados dependiendo del signo de su anisotropía dieléctrica. Se presenta

una anisotropía dieléctrica positiva ($\Delta\epsilon > 0$) cuando hay alineación paralela al campo, pero lo contrario también es posible ($\Delta\epsilon < 0$) [16].

La permitividad dieléctrica promedio $\bar{\epsilon}$ para un cristal líquido nemático puede ser descrita como [17]:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{3} (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}) \quad (1.5)$$

Otra de las propiedades de los cristales líquidos son la susceptibilidad magnética y el diamagnetismo anisótropo, de los cuales se hablara más adelante.

1.3. Fuerzas de interacción

Como mencionamos anteriormente, los sistemas coloidales se mantienen unidos gracias a las fuerzas intermoleculares, más no por las intramoleculares. En esta sección repasaremos qué son estas fuerzas. Ver Figura 1.5.

1.3.1. Fuerzas intramoleculares

Las fuerzas intramoleculares son las encargadas de formar a las moléculas en determinadas composiciones manteniendo unidos a los átomos. Debido a esto, determinan las propiedades químicas de las moléculas, o dicho de otra manera, son las fuerzas a vencer para producir un cambio químico.

Enlace Iónico

El enlace iónico, también llamado electrovalente o salino, se forma cuando se une un metal con un no metal y se caracteriza por la transferencia de electrones, donde el metal tiende a ceder electrones (formando iones positivos llamados «cationes») y el no metal tiende a recibirlos (dando lugar a iones negativos denominados «aniones»). Al comparar las electronegatividades de los elementos participantes en la unión, se observa que el no metal es muy electronegativo y el metal es poco electronegativo [23].

Enlace Covalente

En el enlace covalente los átomos adquieren la estructura de los gases nobles, quedándose con ocho electrones o capa llena en cada órbita, haciendolos muy estables. Los gases nobles son elementos que siempre cumplen con esta regla llamada del octeto. Se dice que una molécula tiene un enlace covalente cuando todos los átomos que la constituyen comparten sus electrones de manera que cada uno presenta ocho electrones en su capa de valencia.

Los enlaces covalentes se presentan principalmente entre no metales y se indican con una raya entre los símbolos de los átomos que los forman; ésta representa el par

de electrones compartidos. Los compuestos formados por enlaces covalentes son más abundantes que los iónicos y pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos [24].

Enlace metálico

El enlace metálico ocurre en los metales puros y en las aleaciones. Se caracteriza por la presencia de un enrejado cristalino que tiene nodos cargados positivamente y una nube electrónica que permite la conducción de la corriente eléctrica y del calor. Además este tipo de enlace explica en los metales: la alta densidad, la maleabilidad, el brillo metálico, el que suelen ser sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio) y que sus puntos de fusión y ebullición varíen notablemente [23, 24].

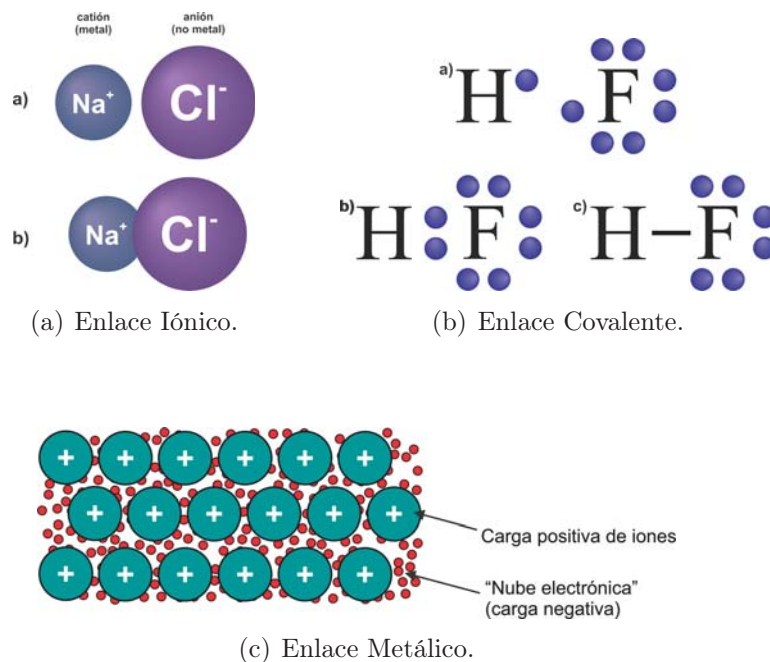


Figura 1.5: Fuerzas intramoleculares. a) Enlace Iónico del $NaCl$. Al atraerse el metal (Na^+) y el no metal (Cl^-), sus cargas se cancelan formando un compuesto iónico neutral. b) Enlace Covalente. Diagrama de Punto de Lewis para el HF . a) F posee siete electrones de valencia, H posee uno. b) Al compartir dos electrones en un enlace el H ahora posee dos electrones de valencia y el F posee ocho electrones de valencia. c) Reemplazo de los electrones compartidos por una línea. c) Enlace metálico. Los átomos ceden sus electrones de valencia formando iones, los cuales se mantienen unidos por la nube de electrones que les rodea.

1.3.2. Fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares son las fuerzas que determinan las propiedades físicas de las sustancias. Ejercen más influencia en las fases condensadas de la materia, líquidos y sólidos, permitiendo que las moléculas se atraigan con mayor o menor intensidad



para formar el colectivo correspondiente; vea la figura 1.6.

Las fuerzas intermoleculares son más débiles que las fuerzas intramoleculares debido a que se necesita menos energía para evaporar o fundir un sólido que para romper los enlaces moleculares [25]. Para comprender las propiedades de la materia condensada, necesitamos estudiar las llamadas fuerzas de van der Waals (fuerza de dispersión, dipolo-dipolo), llamadas así en honor al físico holandés Johannes van der Waals (1837-1923), además del llamado puente de Hidrógeno.

Fuerza ion-dipolo

La fuerza de ion-dipolo se produce cuando interaccionan un ion y la carga parcial de un extremo de una molécula polar [26] (dipolos). Los iones positivos son atraídos hacia el extremo negativo de un dipolo, mientras que los iones negativos son atraídos hacia el extremo positivo. La magnitud de la atracción aumenta al incrementarse la carga del ion o la magnitud del momento dipolar [26].

Las fuerzas ion-dipolo son las más fuertes de los tipos de fuerzas intermoleculares y son responsables de la capacidad de las sustancias iónicas para formar soluciones con agua [26].

Fuerza de dispersión

La fuerza de dispersión o fuerza de London es causada por las fluctuaciones en la distribución de los electrones dentro de las moléculas o átomos. Dado que todos los átomos y las moléculas tienen electrones, todos ellos tienen fuerzas de dispersión [26].

Se dice que el dipolo del átomo es un dipolo inducido porque la separación de cargas positiva y negativa se debe a la proximidad de un ion o una molécula polar. En un instante cualquiera los átomos pueden tener un momento dipolar generado por las posiciones específicas de los electrones, este momento dipolar se denomina dipolo temporal o instantáneo porque dura solo una fracción de segundo [25].

Dado que los electrones se repelen, los movimientos de los electrones de un átomo influyen en los movimientos de los electrones de los vecinos cercanos. Así, el dipolo temporal de un átomo puede inducir un dipolo similar en un átomo adyacente y hacer que los átomos se atraigan, esta atracción es la fuerza de dispersión. Los dipolos responsables de la fuerza de dispersión son transitorios, constantemente apareciendo y desapareciendo en respuesta a las fluctuaciones en las nubes de electrones [26].

La magnitud de la fuerza de dispersión depende de la facilidad con que los electrones en el átomo o molécula puedan moverse o polarizarse en respuesta a un dipolo inducido, que a su vez depende del tamaño (o volumen) de la nube de electrones [26].



Fuerza dipolo-dipolo

Las fuerzas dipolo-dipolo son las fuerzas de atracción entre moléculas polares [25]. Las moléculas polares tienen dipolos permanentes que interactúan con los dipolos permanentes de las moléculas vecinas, atrayendo el extremo positivo de un dipolo al extremo negativo del otro; esta atracción es la fuerza dipolo-dipolo. Recordemos que todas las moléculas tienen fuerzas de dispersión [26], por tanto las moléculas polares tienen, además, fuerzas dipolo-dipolo. Esta fuerza de atracción adicional aumenta sus puntos de fusión y ebullición en relación a las moléculas no polares de masa molecular similar [26]. Su origen es electrostático y se pueden entender en función de la ley de Coulomb. A mayor momento dipolar mayor es la fuerza [25]. La polaridad de las moléculas que constituyen los líquidos, también es importante para determinar la miscibilidad (capacidad de mezclar sin separar en dos estados de líquidos). En general, los líquidos polares son miscibles con otros líquidos polares, pero no son miscibles con los líquidos no polares [26].

Puente de Hidrógeno

Los puentes de Hidrógeno son un tipo especial de atracción intermolecular que existe entre el átomo de Hidrógeno de un enlace polar (sobre todo $H-F$, $H-O$ o $H-N$) y un par de electrones no compartidos en un ion o átomo electronegativo pequeño cercano (usualmente un átomo de F , O o N de otra molécula). Los puentes de Hidrógeno pueden considerarse atracciones dipolo-dipolo únicas [26].

El átomo de Hidrógeno no tiene electrones internos; por tanto el lado positivo del dipolo de enlace tiene la carga concentrada del protón parcialmente expuesto al núcleo de Hidrógeno. Esta carga es atraída hacia la carga negativa de un átomo electronegativo de una molécula cercana. Dado el tamaño tan pequeño del Hidrógeno deficiente en electrones, se puede acercar mucho a un átomo electronegativo e interactuar fuertemente con él [26].

1.4. Movimiento Browniano

Anteriormente señalamos que una de las propiedades de los coloides es su peculiar movimiento. En 1827 Robert Brown (1773-1857) un botánico escocés, observó el movimiento irregular de los granos de polen en el agua, dicho granos poseen tamaño coloidal [10]. A este movimiento se le conoce como *movimiento Browniano*, el cual es el resultado de continuas colisiones aleatorias de las moléculas del medio de dispersión sobre la partícula browniana, debido al movimiento térmico [10], figura 1.7. Una sola molécula difícilmente podría tener suficiente ímpetu para que el efecto sobre la partícula en suspensión se apreciara en el microscopio. Pero si muchas moléculas chocan con la partícula en la misma dirección, simultáneamente producen una deflexión observable de su trayectoria [27].

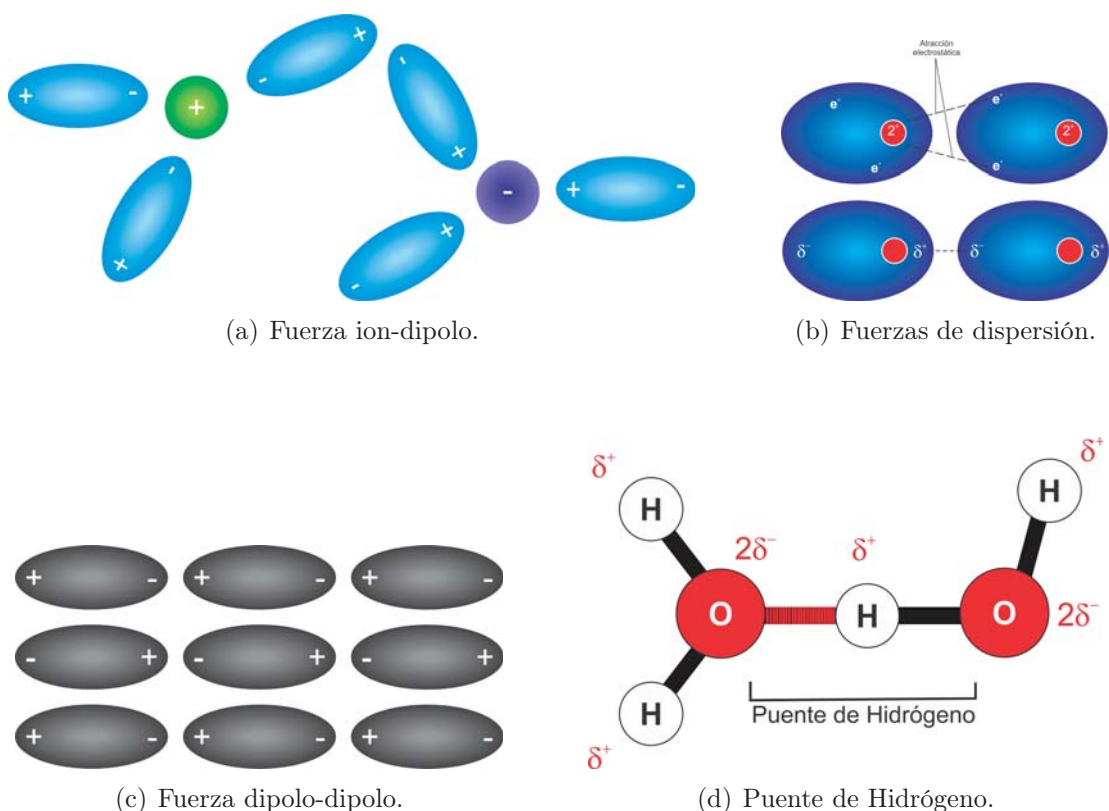


Figura 1.6: Fuerzas intermoleculares. a) Fuerzas ion-dipolo. La magnitud de atracción aumenta con la carga del ion y la carga del dipolo. b) Fuerza de dispersión o de London. Dos átomos de He. A medida que se acercuen, los electrones cambian de posición debido a la atracción y repulsión electrostática, creando dipolos temporales. Los dipolos temporales poseen densidades de carga positiva y negativa. c) Fuerza dipolo- dipolo. Las moléculas que tienen momento dipolar permanente tienden a alinearse con las polaridades puestas en la fase sólida para hacer máxima atracción. d) Puente de Hidrógeno del H_2O . El átomo de Hidrógeno al ser positivo, es atraído hacia los pares de electrones sin compartir de los átomos electronegativos de otras moléculas, en este caso el O.

El movimiento browniano es, por consiguiente, un efecto doblemente aleatorio: la trayectoria aleatoria de la partícula browniana proviene de las fluctuaciones arbitrarias de la velocidad de las moléculas del medio de dispersión [27]. Por otro lado, a un mayor aumento, partes de la trayectoria de la partícula que inicialmente habían aparecido como rectas se observarían ahora dotadas de una estructura quebrada e irregular [27]. En general, como lo afirma Borghini (2015) «el interés de este problema físico es el hecho de que la ecuación que rige el movimiento de la partícula browniana en realidad también se aplica a muchas propiedades colectivas estocásticas de un sistema macroscópico cuando se acercan a sus valores de equilibrio» (p. 72).

El primero en describir matemáticamente el movimiento fue Thorvald N. Thiele en

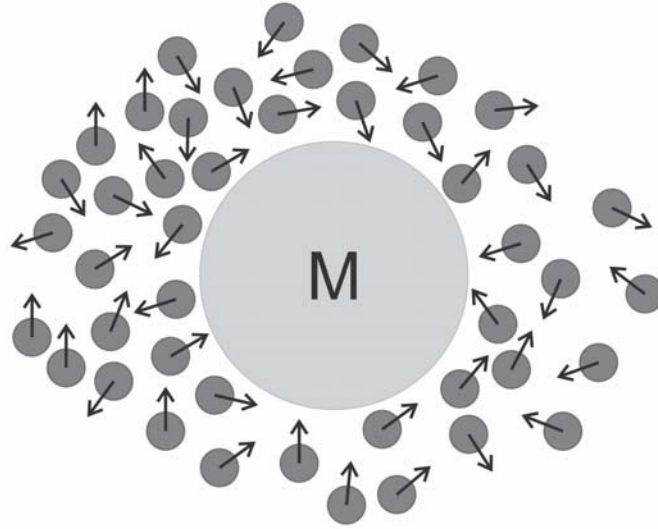


Figura 1.7: Esquema del movimiento browniano.

1880, en un documento sobre el método de los mínimos cuadrados, pero no fue hasta que Albert Einstein en su artículo de 1905 «*Sobre el movimiento requerido por la teoría cinética molecular del calor de pequeñas partículas suspendidas en un líquido estacionario*», acabó con los dolores de cabeza de los físicos de la época, mostrándoles la solución como una forma indirecta de confirmar la existencia de átomos y moléculas. Cabe mencionar, que en esa época la naturaleza atómica de la materia aún era una idea controvertida. Paralela e independientemente, Marian Smoluchowski afirmaba lo mismo que Einstein.

En dicho artículo Einstein tenía dos hipótesis:

- a) El movimiento tiene como origen los impactos de las moléculas del fluido sobre la partícula browniana, además del continuo movimiento debido a la agitación térmica.
- b) Al ser aleatorios los impactos, solo podemos describir el movimiento de manera probabilista [28].

Con estas suposiciones encontró la ecuación de difusión en una dimensión. Además aplicando la teoría cinética al desplazamiento cuadrático medio de una esfera de radio a y viscosidad η , encontró que este está dado por:

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt \quad (1.6)$$

Por tanto, el desplazamiento radial de una partícula que se difunde en cualquier dirección a partir de un punto central «no era proporcional al tiempo sino a la raíz cuadrada del tiempo». Este resultado se sigue, afirmaba Einstein «de los caminos

recorridos durante dos intervalos consecutivos de tiempo, que no siempre deben sumarse, sino que con casi igual frecuencia se deben restar» [27].

Una vez sentado el trabajo de Einstein y Smoluchowski, Jean Baptiste Perrin calculó el desplazamiento cuadrático medio de una partícula de radio $0,53 \mu m$, valiéndole el premio Nobel de Física en 1926. Por otro lado, Przibram en la segunda década del siglo XX observó la primera evidencia de movimiento browniano activo [28].

1.4.1. La ecuación de Langevin

La interacción de la partícula coloidal y las moléculas del medio de dispersión puede ser descrita por ecuaciones macroscópicas de movimiento para el fluido, con condiciones de contorno para el flujo de disolvente en la superficie de la partícula coloidal [10].

Paul Langevin (1872-1946), físico francés, también encontró una descripción directa del movimiento browniano. Su ecuación se ve entre dos mundos: el macroscópico y el microscópico [27].

Siguió ciertas consideraciones, muy parecidas a las de Einstein, tales como:

- a) El principio de equipartición de energía cinética entre los grados de libertad del sistema, es decir, entre las partículas del fluido y del movimiento browniano de la partícula coloidal.
- b) Una partícula «grande» (browniana) inmersa en un fluido de partículas más pequeñas.

Además, Langevin tomó en cuenta la fuerza

- De arrastre viscosa. Para modelarla utilizó los resultados de la hidrodinámica, en donde la fuerza está dada por $-\gamma v(t)$ (mundo macroscópico).
- Fluctuante ξ , la cual representa los impactos de las moléculas del medio de dispersión sobre la partícula browniana. Se impone también que esta fuerza pueda ser positiva o negativa con igual probabilidad (mundo microscópico) [28].

Ahora bien, si el volumen de la partícula browniana es mucho mayor que las moléculas del solvente, la fuerza fluctuante será igual a la fuerza de fricción de arrastre viscosa de la partícula browniana. Para velocidades pequeñas la fuerza de fricción es directamente proporcional a la velocidad de la partícula browniana y el factor de proporcionalidad $\gamma = 6\eta_0 a$ es el coeficiente de fricción o el coeficiente de Stokes [27].

Por último, haciendo uso de la segunda ley de Newton para describir la posición de la partícula, pudo deducir la ecuación de movimiento para el movimiento browniano, dada por

$$m \frac{d^2}{dt^2} r(t) = -\gamma \frac{d}{dt} r(t) + \xi(t) \quad (1.7)$$



La cual es la llamada *ecuación de Langevin*.

Si la interacción entre moléculas del solvente se hace explícita, entonces el promedio de ensamble de las fuerzas fluctuantes es cero

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (1.8)$$

Debido a la separación de las escalas de tiempo podemos calcular el movimiento térmico de la partícula browniana utilizando una delta correlacionada con la fuerza fluctuante en el tiempo

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = G\delta(t - t') \quad (1.9)$$

Resolviendo la ecuación de Langevin para tiempos difusivos el desplazamiento cuadrático medio [10] estaría dado por:

$$\langle r^2(t) \rangle - \langle r_0^2(t) \rangle = \frac{1}{\beta\gamma}t \quad (1.10)$$

Lo cual concuerda con el resultado de Einstein.

1.5. Escalas de tiempo

En el contexto de la dinámica de sistemas coloidales existen múltiples tiempos característicos o *escalas de tiempo*, las cuales nos dan una descripción estadística factible del sistema para comprender y para «retener» lo que en realidad se observa en el movimiento browniano de los coloides a través del microscopio [10, 29, 30]. Por ejemplo, en un experimento, la escala de tiempo se establece por el intervalo de tiempo durante el cual se promedian las observables durante una medición. Una escala de tiempo es, por tanto, la resolución de un experimento o teoría en un tiempo mínimo, las observables se promedian en el intervalo de tiempo en la que establece la escala de tiempo [10].

Experimentalmente se conoce que los tiempos de relajación, escala de tiempo, para las moléculas del fluido o medio de dispersión son aproximadamente del orden de $\tau_{sol} = 10^{-14} s$ [10]. Gracias a ello se pueden promediar fluctuaciones rápidas en las partículas del fluido, posiciones y momentos [29]. El tiempo de relajación relevante de las partículas brownianas es de al menos $\tau_B = M/\gamma \approx 10^{-8} s$ [10]. Aquí M es la masa de la partícula coloidal y γ el coeficiente de fricción.

Esta separación de escalas de tiempo es consecuencia de la gran masa de la partícula browniana en comparación con la masa de las moléculas del solvente, de otra manera, el movimiento de agitación de la partícula browniana es más lenta en comparación con las moléculas del solvente dando como resultado, las aleatorias y rápidas colisiones debido a la densidad de fluctuaciones en el fluido [28, 31].

Recordando las restricciones para la fuerza fluctuante de la ecuación de Langevin, en la escala de tiempo de Fokker Plank τ_{FP} , éstas son válidas. La escala de Fokker

Plank es una escala de tiempo mucho mayor que el tiempo del fluido τ_{sol} . En esta escala las coordenadas del solvente relajan al equilibrio térmico, y solo el momento y la posición de la partícula Browniana necesitan ser consideradas [10].

Si consideramos tiempos $t \ll M/\gamma$ el desplazamiento cuadrático medio de la partícula browniana será proporcional a t^2 , teniendo así, un movimiento balístico. En esta escala la partícula sufre colisiones aleatorias debido a las moléculas del solvente, cambiando aleatoriamente la velocidad y por tanto reduciendo su desplazamiento con el tiempo [10].

Para tiempos $t \gg M/\gamma$, el desplazamiento cuadrático medio de la partícula será lineal con el tiempo. El momento de la partícula browniana está en equilibrio con el baño térmico de las moléculas del fluido. Esta escala de tiempo τ_D es llamada *Browniana*, *Difusiva* o *de Smoluchowski*. Esta escala da la descripción del desplazamiento significativo de la partícula Browniana [10].

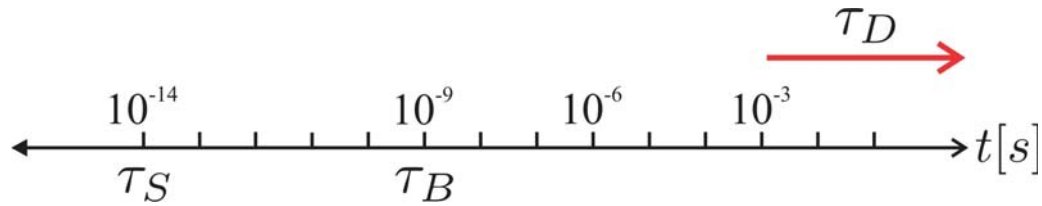


Figura 1.8: Escala de tiempo difusiva τ_D .

Para nuestro caso, partículas no interactuantes, la escala de tiempo difusiva es la escala de tiempo de mayor importancia. Cuando comienza la interacción entre partículas entran en acción: la escala de tiempo hidrodinámica τ_H , del mismo orden que la difusiva, y la escala de tiempo de interacción τ_I , mucho mayor que el tiempo hidrodinámico [10].

La escala de tiempo $\tau_I = a^2/D$ es el tiempo requerido para un cambio perceptible de la configuración de las partículas debido a la difusión de esta [29]. En un sistema débilmente interactuante se puede definir como la duración de una colisión entre partículas [32]. En coloides muy densos τ_I puede llegar a ser muy largo (minutos hasta horas) [29, 31].

La escala hidrodinámica $\tau_H = (a^2\rho)/\eta$, es el tiempo de vida característica de una onda de corte viscoso creado por el movimiento inestable de la partícula browniana [29]. Es el tiempo requerido para que una onda transversal del solvente viaje una distancia típica entre partículas. Para un sistema muy diluido, las interacciones hidrodinámicas pueden ser despreciadas [32].

Otro tipo de escala es el tiempo de propagación del sonido $\tau_c = a/c$, el cual es el tiempo requerido para que una onda de sonido viaje una distancia igual al radio de



la partícula browniana.

En las escalas τ_I, τ_c, τ_H , el radio de la partícula coloidal está dado por $a = (1/2)\sigma$, donde σ es el diámetro de la partícula, D es el coeficiente de difusión traslacional, c es la velocidad de la luz, η el coeficiente de viscosidad y ρ la densidad de masa.

En tiempos difusivos la resolución espacial no es mejor que la distancia sobre la cual las partículas brownianas se mueven durante un intervalo de tiempo igual a la escala difusiva. El promedio de ensamble de esta distancia, es la longitud difusiva l_D , dada por:

$$l_D = \frac{\sqrt{3Mk_B T}}{\gamma} \quad (1.11)$$

k_B es constante de Boltzman T es la temperatura.

Algunos valores típicos para la longitud difusiva son:

$$\frac{l_D}{a} \approx 10^{-4} - 10^{-3} \quad (1.12)$$

Capítulo 2

Termodinámica-Estadística

2.1. Teoría de Landau - de Gennes

Las transiciones de fase desorden-orden involucran cambios en el orden de las moléculas y se caracterizan por los parámetros de orden. En términos de estos, existen dos tipos de transiciones de fase: la transición de fase de primer orden en la cual son discontinuos, y la transición de fase de segundo orden en la cual son continuos. En este trabajo, nos ocupamos de parámetros de orden con transiciones de fase de segundo orden. Si conectamos los potenciales termodinámicos con los parámetros de orden observaremos las transiciones de fase de primer orden, al querer observar cambios abruptos en la transición. Para ello necesitamos la teoría de Landau-de Gennes (1973), la cual es una extensión de la transición isotrópico-nemático de la teoría de Landau [34, 35].

Lev Landau demostró que la distinción entre las transiciones de primer y segundo orden tiene su raíz en la naturaleza del orden que tiene lugar en la transición. Propuso una teoría en la que el potencial termodinámico del sistema se hacía función continua del parámetro de orden, en este caso la energía libre de Gibbs. Entonces se calcula una «densidad de energía libre» como función de los parámetros de orden y de sus derivadas espaciales. La energía libre es obtenida integrado la densidad de energía libre sobre el volumen del sistema para cualquier variación espacial del parámetro de orden Q . Para una transición de segundo orden, si la densidad de energía libre se conoce sólo en la proximidad de la transición de fase (temperaturas en esta proximidad), Landau sugirió que la función de densidad de energía libre se podría ampliar como una serie de potencias (expansión de Taylor) en el parámetro de orden y sus derivadas espaciales. La teoría de Landau no se puede aplicar directamente a cristales coloidales porque la mayor parte de las transiciones de fase que éstos presentan son de primer orden.

En la teoría de Landau-de Gennes para transiciones de fase de primer orden, los parámetros de orden deben ser tratados como un tensor, con el director molecular (en nuestro caso el campo) jugando un importante papel. Podemos expandir el potencial



termodinámico $g(P, T, Q_{\alpha\beta})$ en función del tensor parámetro de orden. Cerca de la transición de fase el tensor parámetro de orden es muy pequeño por lo que podemos expandir a g en una serie de potencias. Entonces la energía libre toma la forma:

$$g = g_i + \frac{1}{2}A Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}B Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4}C Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\delta} Q_{\beta\delta} - \frac{1}{2}\chi_\alpha H_\alpha Q_{\alpha\beta} H_\beta \quad (2.1)$$

donde g_i es la densidad de energía libre en la fase isótropa, H es el campo aplicado y χ es la susceptibilidad magnética anisótropa debido a la presencia del campo, asociamos la susceptibilidad con un parámetro de orden. Esta expresión es correcta hasta cuarto orden en $Q_{\alpha\beta}$ (de Gennes, 1969a). Los coeficientes A , B y C son funciones del estado de equilibrio, que pueden ser obtenidas del mínimo de la energía libre.

De acuerdo con el trabajo [1, 2], siguiendo las ideas de Landau-de Gennes se propone una generalización para coloidales multipolares. El tensor parámetro de orden es definido por:

$$\underline{\underline{Q}}^l = \frac{\Delta\bar{\chi}^1}{\chi_{max}^l} \quad (2.2)$$

donde $\Delta\bar{\chi}^1$ es la parte anisotrópica del tensor de susceptibilidad generalizado y χ_{max}^l es la máxima anisotropía observada en la fase nemática. Esta ecuación representa una relación tensorial de acuerdo al orden del multipolo.

Las diferentes componentes de este tensor pueden ser obtenidas como respuesta a un campo externo. Si aplicamos el campo externo en la dirección de eje Z para cada multipolo entonces:

$$\vec{E}_l = \frac{z^{l-1}}{(l-1)} E_0^l \hat{k} \quad (2.3)$$

con E_0^l la intensidad del campo asociado con el momento de orden l .

En la teoría de Landau-de Gennes la presencia de un campo externo conduce a un término adicional en la energía libre, es decir:

$$U^l = -\Delta\bar{\chi} \odot \underline{\underline{F}}^l \quad (2.4)$$

$\underline{\underline{F}}^l$ es el tensor de campo acuerdo al orden del l -ésimo momento y \odot representa el producto interno generalizado.

Para la descripción microscópica, la definición general del potencial externo es descrito por [41],:

$$\phi_{ext}^l(\hat{u}) = -\frac{1}{(2l-1)!!} M_l \underline{\underline{P}}^l \odot \nabla^{l-1} \vec{E}_l \quad (2.5)$$

donde $\underline{\underline{P}}^l$ es el tensor polinomio de Legendre de orden l , M_l es el momento multipolar y \vec{E}_l es el campo externo para cada momento multipolar.

Asociando la ecuación 2.2, 2.4 y 2.5, se tiene que

$$\begin{aligned} \underline{F}^l & \text{ con } \nabla^{l-1} \vec{E}_l \\ \underline{Q}^l & \text{ con } \langle \underline{P}^l \rangle \\ \chi_{max}^l & \text{ con } \frac{1}{(2l-1)!!} M_l \end{aligned} \quad (2.6)$$

El seguimiento de este enfoque para obtener fase nemáticas multipolares se construye y como consecuencia, del parámetro de orden asociado con ellos. Estas propiedades macroscópicas son capaces de describir los diferentes grados de orden en la fase nemática.

Para nuestro caso, el dipolo, considerando la ecuación 2.3 para $l = 1$

$$\begin{aligned} \vec{E}_1^0 &= E_1^1 \hat{R} \\ \phi_{ext}(\hat{u}) &= -\mu E_1 \cos \theta \end{aligned} \quad (2.7)$$

La forma del campo se elige porque de esta manera la respuesta final del potencial externo dependerá del ángulo polar para la orientación del dipolo.

2.1.1. Parámetros de orden macroscópicos

En algunos casos la descripción microscópica de los sistemas mesogénicos reales ya no es adecuada y algunos otros medios se deben de encontrar para especificar el grado de orden.

Una diferencia significativa entre el líquido isotrópico de alta temperatura y la fase cristalina líquida se observa en las mediciones de todas las propiedades macroscópicas del tensor. Podemos apreciar diferencias significativas en las mediciones de las propiedades macroscópicas como la susceptibilidad diamagnética, el índice de refracción, la permitividad dieléctrica, etc.; y, haciendo uso de estas mismas, identificamos los parámetros de orden macroscópicos.

Como ejemplo tenemos en cuenta la susceptibilidad diamagnética, la relación entre el momento magnético M (debido a la diamagnetismo molecular) y el campo H tiene la forma:

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta \quad (2.8)$$

Donde $\alpha, \beta = x, y, z$. $\chi_{\alpha\beta}$ es un elemento del tensor susceptibilidad χ . Cuando el campo H es estático, el tensor $\chi_{\alpha\beta}$ es simétrico y posee traza. En la fase isotrópica tiene la forma simple

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta} \quad (2.9)$$



Para la fase nemática uniaxial, donde el eje Z es paralelo al eje nemático, $\chi_{\alpha\beta}$ puede escribirse en la forma diagonal

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

donde χ_{\perp} y χ_{\parallel} son las susceptibilidades perpendiculares y paralelas al eje de simetría, respectivamente. Comparando las dos últimas ecuaciones, observamos que la parte anisotrópa de la susceptibilidad diamagnética cumple la regla impuesta a un parámetro de orden,

$$\Delta\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\chi\delta_{\alpha\beta} \quad (2.11)$$

Por lo tanto, el tensor parámetro de orden Q se puede definir como

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\Delta\chi_{\alpha\beta}}{\Delta\chi_{max}} \quad (2.12)$$

Donde χ_{max} es la máxima anisotropía que se observaría una mesofase perfectamente ordenada [33].

2.2. Magnetización y susceptibilidad magnética

Los átomos de los que está compuesta la materia tienen momentos magnéticos debido al movimiento de sus electrones (momento angular), además cada electrón tiene un momento magnético intrínseco asociado a su spin. El momento magnético neto de un átomo, depende de la distribución de electrones del mismo.

Cuando un material se sitúa en un campo magnético intenso, los momentos dipolares magnéticos (permanentes o inducidos) dentro del material tienden a alinearse en la dirección del campo aplicado, y decimos entonces que la materia se ha magnetizado [36]. Si un campo magnético es paralelo al director induce una cierta cantidad de magnetización, mientras que, si el campo aplicado es perpendicular al director induce una cantidad diferente de magnetización, esto es simplemente otro ejemplo de anisotropía. Cuanto mayor sea la anisotropía de la magnetización menor será el campo magnético necesario para alinear con el director [37].

El comportamiento de los materiales bajo la aplicación de un campo magnético es una propiedad física importante. En muchos materiales, cuando no hay campo aplicado los efectos magnéticos asociados con los movimientos orbitales y de spin de los electrones atómicos se cancelan exactamente. Dependiendo de dicho comportamiento, podemos encontrar tres principales materiales magnéticos: los diamagnéticos, los paramagnéticos y los ferromagnéticos [17], vea la figura 2.1.



Al aplicar un campo en materiales diamagnéticos, los espines de sus átomos se orientan paralela pero inversamente a este; su magnetización es débil y en dirección opuesta al campo y por tanto, la susceptibilidad, χ es negativa y pequeña. Estos materiales son repelidos muy ligeramente ante un campo magnético como el de un imán. Su característica fundamental es que tienen los niveles energéticos de sus electrones completos (electrones pares en sus capas) y no existen momentos magnéticos despareados. Sin embargo, al aplicar un campo externo se induce un momento que tiende a compensar el flujo magnético que se ejerce sobre los orbitales, efecto que les da su distintiva magnetización débil y en dirección opuesto al campo [38].

En los materiales paramagnéticos, al aplicar un campo, los espines de sus átomos se orientan paralelos y en la misma dirección que este, su magnetización es débil y en la misma dirección que el campo. Su susceptibilidad, χ es positiva y de magnitud pequeña, pero algo mayor a la de los materiales diamagnéticos. Los materiales paramagnéticos son ligeramente atraídos por un campo magnético como el de un imán, su característica es que en ellos los niveles energéticos de sus electrones están incompletos (electrones impares en sus capas) [38].

Los materiales que conservan magnetización remanente, aún en ausencia de un campo externo, son conocidos en general como ferromagnéticos o más coloquialmente como «magnéticos» y por lo regular son fácilmente identificables porque son atraídos por un imán. En ellos los espines de sus electrones se acoplan de forma espontánea, alineándose paralelamente mediante una interacción que permanece aún en ausencia de campo externo; propiedad denominada magnetización espontánea. Esta propiedad se presenta en los elementos de la primera serie de transición con electrones no apareados en la capa $3D$, disminuyendo la magnetización que surge del movimiento orbital de los electrones [38].

En el ferromagnetismo los momentos dipolares magnéticos de los átomos ejercen fuerzas intensas sobre sus vecinos, de modo que en una pequeña región del espacio los momentos están alineados unos con otros aun cuando no existe un campo externo, esta pequeña región se llama dominio magnético, su tamaño es normalmente microscópico. Dentro del dominio todos los momentos magnéticos están alineados, pero la dirección de alineación varía de un dominio a otro [39], vea la figura 2.2.

Cuando una partícula magnética de dominio único está dispersa en un fluido portador adecuado, puede ser racionalizada como un dipolo magnético que puede reorientarse por dos mecanismos, vea la figura 2.3:

- Mediante la rotación de toda la partícula browniana dentro del fluido (tipo Browniano).
- Mediante la reorientación colectiva de los momentos magnéticos atómicos (tipo Néel).

De cualquier manera, la fluctuación térmica de los dipolos conduce a una magnetización neta cero en ausencia de campos externos. Bajo la influencia del gradiente del



campo se consigue una alineación de los dipolos [40].

En los casos de materiales para y diamagnéticos, la magnetización M de un material cuando se expone a un fuerte campo magnético puede ser definido como

$$M = (\mu_r - 1) H \quad (2.13)$$

donde μ_r es la permeabilidad de la sustancia [17].

En un cristal líquido, la magnetización se denomina como la cantidad del momento magnético por unidad de volumen [37]. En esta tesis, se toma como referencia el trabajo de B. H. Erne et al. [4] sobre ferrofluidos, en la cual se contempla la magnetización en un campo magnético constante, es decir que no van en el tiempo. Los ferrofluidos son dispersiones coloidales de partículas nanomagnéticas con un solo dominio magnético [4].

En un campo magnético externo cero, las orientaciones de los dipolos magnéticos están distribuidas isotrópicamente en todas las direcciones, dando como resultado magnetización cero del ferrofluido. Cuando se aplica un campo magnético, la alineación de los dipolos magnéticos se ve favorecida en la misma dirección que el campo magnético debido a que las partículas son (super) paramagnéticas. La energía de interacción de un dipolo de momento magnético μ alineado con un campo magnético H es igual a $\mu_0 H$. El promedio de grado de alineamiento de los dipolos magnéticos depende de la relación de $\mu_0 H - k_B T$, porque el movimiento térmico tiende a destruir la alineación. Para partículas monodispersas no interactuantes, el promedio de magnetización M del ferrofluido como una función del campo magnético externo está dada por la ecuación de Langevin: [4].

$$M = M_s \left[\coth \left(\frac{\mu \mu_0 H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu \mu_0 H} \right] \quad (2.14)$$

donde M_s es la magnetización de saturación, suponiendo que todas las partículas tienen el mismo momento dipolar magnético. Esta ecuación representa la forma general de la curva de magnetización [4].

Para valores pequeños del campo la magnetización es lineal con el campo magnético externo, y el factor de proporcionalidad se denomina susceptibilidad magnética χ :

$$M = \chi H \quad (2.15)$$

Según la ecuación de Langevin, en el estado base la susceptibilidad magnética para campos pequeños está dada por:

$$\chi = \frac{1}{3} \left(\frac{\mu \mu_0 H}{k_B T} \right) M_s \quad (2.16)$$

La susceptibilidad magnética de un sistema describe la respuesta del sistema a la acción de un campo externo y es una cantidad adimensional [21, 36].

Para campos grandes todos los dipolos magnéticos apuntan en la misma dirección y la magnetización del ferrofluido [4] está dada por:

$$M_s = n\mu \quad (2.17)$$

que como habíamos mencionado, M_s es la magnetización de saturación. Pero, ¿qué es la M_s ? La M_s se presenta si todos los átomos o moléculas de un material poseen alineados sus momentos magnéticos, esta cantidad representa el momento magnético por unidad de volumen del material, y es el producto del número de moléculas por unidad de volumen n por momento magnético μ de cada molécula [39].

La medición de la curva de magnetización permite la determinación de la relación de $\chi - M_s$, de la cual se puede calcular el momento dipolar magnético [4].

Cuando cambiamos el campo externo, no podemos obtener una nueva magnetización inmediatamente, debido a que la reorientación de los momentos dipolares magnéticos lleva cierto tiempo. Si aplicamos un campo magnético débil, la reorientación probablemente ocurra por el movimiento térmico [4].

2.3. Parámetros de Orden

Siempre estamos en búsqueda de las variables físicas más importantes por ejemplo, en nuestro sistema de estudio buscamos la magnetización M del sistema a campos pequeños. Podemos darle un significado cuantitativo [13] a dichas variables del sistema por medio de los parámetros de orden.

Al momento de inducir el campo en cualquier dirección del eje Z , el sistema coloidal cambiara de fase difiriendo una de la otra con respecto a su simetría. La transición entre las diferentes fases corresponde a la ruptura de alguna simetría y se puede describir en términos de los llamados parámetros de orden ; estos representan el grado en que la configuración de las moléculas en la fase menos simétrica difiere de la fase más simétrica. En general, los parámetros de orden, Q , describen una transición de fase debiendo cumplir los siguientes requisitos:

- $Q = 0$, en la fase más simétrica (menos ordenada), y
- $Q \neq 0$, en la fase menos simétrica (más ordenada).

Estos requisitos no definen el parámetro de orden de una manera única. A pesar de esta arbitrariedad, en muchos casos la elección se realiza de una manera bastante natural.

En el caso de transición líquido-vapor el parámetro de orden es la diferencia de densidad entre las fases de líquido y vapor, el cual es un escalar. En el caso de las



transiciones ferromagnéticas sin fuerzas anisótropas el parámetro de orden es la magnetización, que es un vector con tres componentes.

En los casos más complicados de la elección de los parámetros de orden requiere algunas consideraciones cuidadosas [33], como bien dijera Sethna (2011) «la elección de un parámetro de orden es un arte» (p. 204).

2.3.1. Parámetros de orden microscópicos

Los parámetros de orden contruidos en relación con un modelo molecular específico, pueden dar una descripción microscópica del sistema y se conocen como parámetros de orden microscópicos. Por definición estos parámetros de orden pueden contener más información que sólo la simetría de la fase [33].

La función de distribución de probabilidad de una sola o de N partículas es la mejor candidata para ser utilizada para la definición de los parámetros de orden. Los parámetros de orden orientacionales son definidos como:

$$\langle P_l \rangle = \int d\hat{u} P_l(\cos \theta) P^{eq}(\hat{u}) \quad (2.18)$$

donde θ es el ángulo entre el director \hat{n} , en este caso \hat{k} y el eje de simetría molecular (orientación) \hat{u} , P^{eq} es la función de distribución de probabilidad en el equilibrio y $\langle P_l \rangle$ es el promedio de ensamble de los polinomios de Legendre [33].

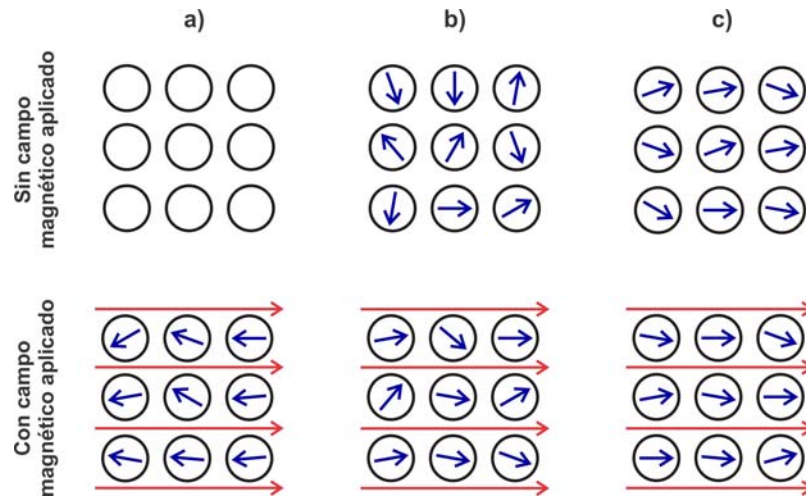


Figura 2.1: Esquemas de los diferentes tipos de magnetización. a) Diamagnetismo: Podemos observar un momento magnético total nulo; al aplicar un campo, los momentos magnéticos inducidos se alinean en sentido opuesto al campo. b) Paramagnéticos: Se observan momentos magnéticos aleatorios, al aplicarles un campos se alinean con dirección a este. c) Ferromagnético: Poseen momentos magnéticos permaneces aun en ausencia de campo externo; al aplicarle un campo, los momentos magnéticos se orientan en dirección a este.

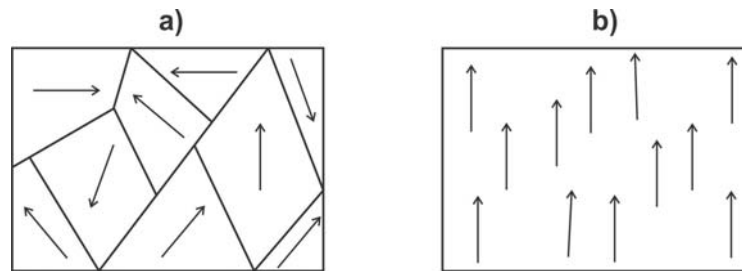


Figura 2.2: a) Los dominios magnéticos en un material no magnetizado se encuentran orientados al azar. b) La orientación preferida de los dominios en un material magnetizado.

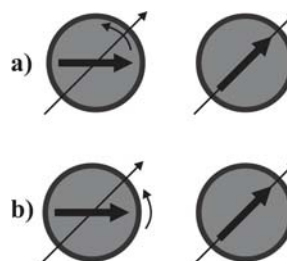


Figura 2.3: Orientación de os momentos dipolares. a) Tipo Néel. b) Tipo Browniano.

Capítulo 3

Ecuación de Smoluchowski

3.1. Potenciales de interacción

3.1.1. Potencial Externo

Para momentos dipolares, estudiamos la respuesta del sistema coloidal cuando el campo, eléctrico o magnético, está en la dirección del eje Z positivo y cuando está en dirección del eje Z negativo.

Considerando: un campo de la forma $\vec{E} = \pm E \hat{k}$ y momento dipolar $\vec{\mu} = \mu \hat{u}$, entonces el potencial de interacción externo, tiene la forma

$$\begin{aligned}\phi_{ext} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \\ &= \mp E_0 \cos \theta\end{aligned}\tag{3.1}$$

donde las magnitudes $\mu E = E_0$ y θ es el ángulo entre la dirección del campo \hat{k} y la orientación de la partícula \hat{u} .

Adimensionando con β

$$\beta \phi_{ext} = \mp E_0^* \cos \theta\tag{3.2}$$

donde $\beta \mu E = E_0^*$ y $\beta = 1/K_{BT}$ es el inverso de la energía térmica.

3.1.2. Potencial a Pares

De acuerdo con J.-P. Hansen y I.I. McDonald (2013), «la característica más importante del potencial par entre los átomos o moléculas es la alta repulsión que aparece a cortas distancias, el efecto de estas fuerzas intesamente repulsivas es crear la característica de orden de corto alcance, las fuerzas de atracción, que actúan a larga distancia» (p. 4).

Consideramos un modelo esferas duras con un dipolo en su centro. Si tomamos dos, estas tiene un momento dipolar y orientaciones separadas por un vector \vec{r} . El potencial de interacción a pares dipolo-dipolo lineal, es importante para la aproximación

de correlación par (ecuación 3.49), y esta dada por:

$$\phi_{DD}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \sum_{m_1, m_2, m} U^{112}(r) c(1\ 1\ 2; m_1\ m_2\ m) Y_{1m_1}^1 Y_{1m_2}^2 Y_{2m}^{*r} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} [\phi_{DD}]^2 &= \sum_{m_1, m_2, m} \sum_{m'_1, m'_2, m'} [U^{112}(r)]^2 c(1\ 1\ 2; m_1\ m_2\ m) c(1\ 1\ 2; m'_1\ m'_2\ m') \\ &\times Y_{1m_1}^1 Y_{1m'_1}^1 Y_{1m_2}^2 Y_{1m'_2}^2 Y_{2m}^{*r} Y_{2m'}^{*r} \end{aligned} \quad (3.4)$$

con $U_{1/2}(r)$ el potencial de interacción entre las partículas i -ésima y j -ésima. Recordemos que el potencial para esfera dura de diámetro σ (la distancia de máxima proximidad entre dos partículas), está dado como

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \geq \sigma \\ \infty & \text{si } r < \sigma \end{cases}$$

y

$$U^{112}(r) = -4\pi \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \frac{\mu^2}{r^3} \quad (3.5)$$

Este potencial es el más simple potencial de interacción par que se puede pensar.

3.1.3. Potenciales efectivos

Potencial efectivo dipolar

Modificando la ecuación de Smoluchowskien en equilibrio con potencial efectivo, tenemos:

$$0 = \hat{R}^2 P(\hat{u}) + \beta \hat{R} \cdot [\hat{R} \phi_{ext}] P(\hat{u}) + \hat{R} [\hat{R} P(\hat{u}) \cdot \hat{R} V^{eff}(\hat{u})] \quad (3.6)$$

donde, el potecial efectivo Maier-Saupe V^{eff} está dado por

$$V^{eff}(\hat{u}) = -\frac{4}{9} \pi \rho^* (\mu^{*2})^2 \left(1 + \frac{1}{5} P_2(\cos \theta) \langle P_2(\cos \theta) \rangle \right) \quad (3.7)$$

Potencial efectivo para MSA

Para realizar el cálculo necesitaremos la ecuación de Smoluchowski en equilibrio modificada para MSA, dada por:

$$0 = \hat{R}^2 P(\hat{u}) + \hat{R} \cdot [P(\hat{u}) (\hat{R} V^{eff})] + \beta \hat{R} \cdot [\hat{R} \phi_{ext}] P(\hat{u}) \quad (3.8)$$

donde V^{eff} es el potencial efectivo para la MSA:

$$V^{eff}(\hat{u}) = -3 H_{10} P_1 \langle P_1 \rangle - H_{00} \quad (3.9)$$

con H_{10} la función de correlación directa calculada por medio de la ecuación 3.60.



3.2. Función de Densidad de Probabilidad

Dar una descripción analítica de las coordenadas de posición y momento de las partículas individuales en un sistema microscópico no es factible. Para ello requerimos la solución de las ecuaciones de movimiento de Newton para dicho sistema, las cuales, solo podemos resolver numéricamente a través de simulaciones por computadora.

Podemos ayudarnos de una descripción estadística desarrollada en términos de probabilidades de eventos, por ejemplo: el desplazamiento instantáneo de una partícula coloidal debido a las colisiones de las moléculas del solvente. Las probabilidades son cuantificadas por las llamadas funciones de densidad de probabilidad (*pdf*, por sus siglas en inglés).

Consideremos un ensamble, que es una colección muy grande de copias idénticas del sistema en equilibrio térmico, que comparten los mismos valores de las variables termodinámicas, pero microscópicamente cada una de ellas están generalmente en un estado mecánico diferente. El espacio fase para partículas esféricas está definido como el espacio $6N$ dimensional, el cual está dado por las coordenadas de posición $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N = \vec{r}^N$ y momento $\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N = \vec{p}^N$ de todas las N partículas del sistema.

Los valores instantáneos de las posiciones, orientaciones, momentos traslacionales y angulares que especifican el microestado de un sistema, están representados por un punto del espacio fase. La evolución de las posiciones, orientaciones, momentos traslacional y angular del sistema se describen por una curva del espacio fase. Ahora supongamos que tomamos una fotografía de todo el ensamble, y que el microestado de cada sistema en el ensamble se determina a partir de la fotografía. Con esta información se conforma un punto en el espacio fase para cada uno de los sistemas, resultando una distribución de puntos para el ensamble.

La densidad de puntos es proporcional a la probabilidad de encontrar al sistema en un microestado en un tiempo particular. Entonces la función de densidad de probabilidad, $P(X, t)$ de la variable X , donde esta puede ser, posición, momento, orientación etc., está definida como:

$$P(X, t)dX = \text{la probabilidad que la variable tome un valor dentro del intervalo, } (X, X + dX), \text{ en un tiempo } t. \quad (3.10)$$

$X, X + dX$ denota un incremento infinitesimal de X . La *pdf* debe ser normalizada, es decir:

$$\int dX P(X, t) = 1 \quad (3.11)$$

Consideremos la llamada función fase, $f(X)$, que puede ser escalar o vectorial. Las funciones fase son microscópicas, fluctuantes térmicamente y análogas a las variables macroscópicas. La variable macroscópica correspondiente a la función de fase se

obtiene por el promedio de ensamble, dado por:

$$\langle f(X) \rangle = \int dX f(X) P(X, t) \quad (3.12)$$

Los $\langle \dots \rangle$ indican promedio de ensamble, como se define en la ec.(3.3). Este promedio es la cantidad experimentalmente accesible, donde se probaron muchas realizaciones independientes de X . Puede ser dependiente del tiempo cuando el sistema está fuera de equilibrio, a través de la dependencia temporal de la *pdf* [10, 40].

3.3. Deducción de la ecuación de Smoluchowski

La *pdf* para N partículas está dada por

$$P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \quad (3.13)$$

donde \vec{r}^N son las posiciones y \hat{u}^N las orientaciones de las partículas, respectivamente. La *pdf* depende tanto de las posiciones como de las orientaciones de las partículas.

Sea

$$P(\vec{r}, \hat{u}, t) d\vec{r} d\hat{u} \quad (3.14)$$

la probabilidad de que una partícula con posición \vec{r} y orientación \hat{u} este en $d\vec{r}$ y $d\hat{u}$ respectivamente al tiempo t . Como vimos en la sección anterior, la probabilidad debe ser normalizada por lo que

$$\int d\vec{r} \int d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) = 1 \quad (3.15)$$

donde $d\hat{u} = \sin \theta d\theta d\phi$ y $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \phi \leq 2\pi$.

Ahora bien, consideramos un ensamble del tipo canónico NVT , donde cada uno de sus elementos es una partícula coloidal esférica axial (partícula browniana) en un fluido molecular. A pesar de que estos elementos son macroscópicamente idénticos, generalmente son microscópicamente diferentes, en el sentido de que las posiciones y las orientaciones de la partícula browniana son diferentes. Cada microestado está definido por N puntos en \mathbb{R}^3 y por N puntos en la superficie esferica unitaria \mathbb{R}^2 , es decir, por las posiciones y orientaciones, respectivamente.

Para el ensamble se tiene una distribución N de puntos en \mathbb{R}^2 y \mathbb{R}^3 . Sea entonces, un volumen arbitrario \mathcal{W} en \mathbb{R}^3 y \mathcal{A} en \mathbb{R}^2 , una superficie arbitraria. La densidad de puntos en la posición y orientación es proporcional a la probabilidad de encontrar a la partícula en un microestado, contenido en estas dos regiones. De manera que para hallar la ecuación de movimiento para la probabilidad se requiere la razón de la variación de la cantidad de puntos dentro de \mathcal{W} y \mathcal{A} , vea la figura 3.1.

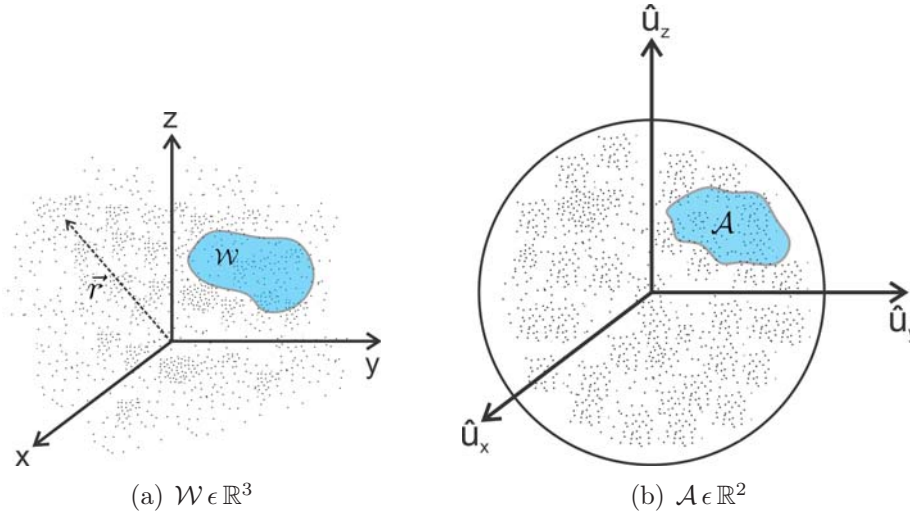


Figura 3.1: Distribución de puntos en el espacio \mathbb{R}^3 y en la superficie esférica \mathbb{R}^2 .

El número de puntos en función del tiempo $N(t)$ está relacionado con la pdf, $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$ para la posición \vec{r} y la orientación \hat{u} , de la siguiente manera

$$N(t) = \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.16)$$

donde $d\hat{u} = \sin \theta d\theta d\phi$ es un elemento de superficie en la esfera unitaria. La variación en el tiempo de número de puntos en \mathcal{W} , \mathcal{A} está dado por:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.17)$$

$$= \int_{\partial\mathcal{W}} dS \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} j_{trans} + \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\partial\mathcal{A}} dl j_{rot} \quad (3.18)$$

Notemos que el cambio en el número de puntos está relacionado con los flujos de puntos, j_{trans} y j_{rot} que entran y salen a través de las fronteras $\partial\mathcal{W}$ (superficie), $\partial\mathcal{A}$ (curva cerrada, línea) de \mathcal{W} y \mathcal{A} , respectivamente.

Consideramos el flujo de puntos a través de $\partial\mathcal{W}$ y de $\partial\mathcal{A}$. La contribución local al cambio de números de puntos en \mathcal{W} es igual a la densidad local de $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$ multiplicado por la componente v_{\perp} de la velocidad de traslación del centro de masa a $\partial\mathcal{W}$. Mientras que la contribución local al cambio de números de puntos en \mathcal{A} , es el vector perpendicular localmente a $\partial\mathcal{A}$, es decir, $\hat{l} \times \hat{u}$, por la densidad local de $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$, vea la figura 3.2. Entonces, los flujos salientes traslacional y rotacional están dados como:

$$\begin{aligned} j_{tras} &= (\hat{n} \cdot \hat{v}) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \\ j_{rot} &= \hat{l} \cdot \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \end{aligned} \quad (3.19)$$

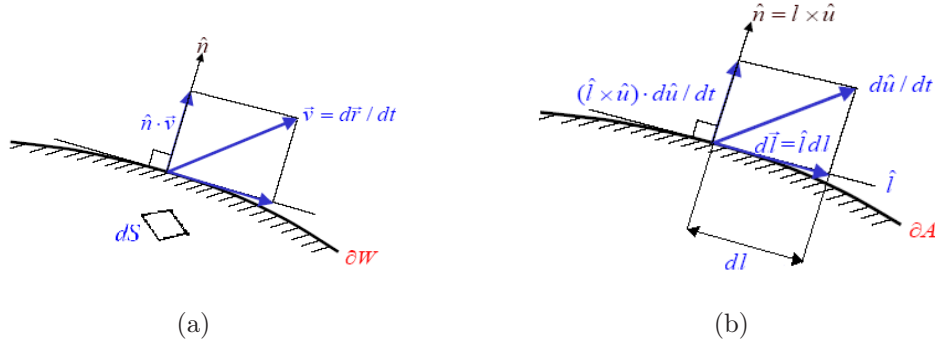


Figura 3.2: a) Flujo a través de $\partial\mathcal{W}$, donde la única contribución está dada por $v_{\perp} = \hat{n} \cdot \vec{v}$. b) Flujo a través de $\partial\mathcal{W}$, donde la única contribución está dada por $\hat{n} \cdot (d\hat{u}/dt)$.

Sustituyendo j_{tras} y j_{rot} en la variación en el tiempo del número de puntos (ecuación 3.17), se tiene que

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_{\partial\mathcal{W}} dS \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \hat{n} \cdot \hat{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t) - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\partial\mathcal{A}} dl \hat{l} \cdot \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.20)$$

el signo menos se debe al hecho de que la dirección de \hat{u} apunta fuera de \mathcal{W} y \mathcal{A} ; cuando $\vec{v} \sim \hat{n}$, entonces $\hat{n} \cdot \vec{v} > 0$ y $\hat{n} \cdot d\hat{u}/dt > 0$, el número de puntos en \mathcal{W} y \mathcal{A} decrece en el tiempo.

Si $d\vec{S} = \hat{n} dS$, entonces

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_{\partial\mathcal{W}} d\vec{S} \cdot \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} [\hat{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\partial\mathcal{A}} dl \hat{l} \cdot \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.21)$$

Utilizando los teoremas integrales de Gauss y Stokes en la ecuación 3.21 y realizando los cálculos pertinentes, la variación en el tiempo de número de puntos toma la forma

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \left\{ \nabla \cdot [\hat{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] + \hat{R} \cdot [\vec{\Omega} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \right\} \quad (3.22)$$

donde $\hat{R} \equiv \hat{u} \times \nabla_{\hat{u}}$ es el operador de rotación. Ahora igualando la ecuación 3.17 con la ecuación 3.22, finalmente se tiene

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) = - \nabla \cdot [\hat{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] - \hat{R} \cdot [\vec{\Omega} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \quad (3.23)$$

que es la *ecuación de continuidad del movimiento traslacional y rotacional* para una partícula, donde \vec{v} es la velocidad traslacional y $\vec{\Omega}$ es la velocidad rotacional.

Para muchas partículas, la probabilidad de encontrar la partícula 1 hasta la N , $\vec{r}^N \hat{u}^N$ al tiempo t es:



$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) = - \sum_{j=1}^N \nabla_j \cdot [\vec{v}_j P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)] + \hat{R}_j \cdot [\Omega P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)] \quad (3.24)$$

Recordemos que en la escala de tiempo difusiva, las coordenadas de los momentos traslacional y angular de las partículas brownianas están en equilibrio con el baño térmico de las moléculas del solvente. Las fuerzas y torcas totales sobre cada partícula browniana son cero. Hay tres fuerzas y torcas que actúan sobre cada partícula: las brownianas $\vec{F}_j^B, \vec{\tau}_j^B$; las hidrodinámicas $\vec{F}_j^H, \vec{\tau}_j^H$ y las de interacción directa $\vec{F}_j^I, \vec{\tau}_j^I$. Entonces se debe cumplir para la parte rotacional y traslacional, respectivamente:

$$\begin{aligned} m \frac{d\vec{v}_j}{dt} &= \vec{F}_j^H + \vec{F}_j^I + \vec{F}_j^B = 0 \\ m \frac{d\vec{\Omega}_j}{dt} &= \vec{\tau}_j^H + \vec{\tau}_j^I + \vec{\tau}_j^B = 0 \end{aligned} \quad (3.25)$$

No consideramos la interacción hidrodinámica entre partículas coloidales pero tomamos las fuerzas y torcas hidrodinámicas debidas a la fricción de la partícula browniana con el solvente.

$$\begin{aligned} \vec{F}_j^H &= -\gamma_t \vec{v}_j \\ \vec{\tau}_j^H &= -\gamma_r \vec{\Omega}_j \end{aligned} \quad (3.26)$$

con γ_t el coeficiente de fricción traslacional y γ_r el coeficiente de fricción rotacional.

Las fuerzas y torcas de interacción directa se pueden expresar en términos de la energía potencial Φ de las partículas brownianas. Entonces

$$\begin{aligned} \vec{F}_j^I &= -\nabla_{\vec{r}_j} \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) \\ \vec{\tau}_j^I &= -\hat{R}_j \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) \end{aligned} \quad (3.27)$$

sustituimos estas ecuaciones en la ecuación de balance de fuerzas (ecuación 3.25), obteniendo así las velocidades traslacional y rotacional.

$$\begin{aligned} \vec{v}_j &= \beta D_t \left(-\nabla_{\vec{r}_j} \Phi + \vec{F}_j^B \right) \\ \vec{\Omega}_j &= \beta D_r \left(-\hat{R}_j \Phi + \vec{\tau}_j^B \right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

recordemos que $\gamma_{t,r}^{-1} = \beta D_{t,r}$, con $\beta = 1/k_B T$.

Para tiempos largos, la pdf $P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)$ es proporcional a la exponencial de Boltzmann, $\exp\{-\beta\Phi\}$. Al no depender del tiempo, la derivada temporal en la ecuación de continuidad es cero, esta igualdad se cumple al relacionar la pdf con las fuerzas y torcas brownianas por medio de:

$$\begin{aligned} \vec{F}_j^B &= -k_B T \nabla_{\vec{r}_j} \ln P \\ \vec{\tau}_j^B &= -k_B T \hat{R}_j \ln P \end{aligned} \quad (3.29)$$



Sustituyendo estas ecuaciones en las velocidades y dichas velocidades en la ecuación de continuidad, obtendremos de manera general, la ecuación de Smoluchowski para N esferas que interactúan.

$$\frac{\partial P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)}{\partial t} = \mathfrak{L}_S P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \quad (3.30)$$

con \mathfrak{L}_S el operador de Smoluchowski, definido como

$$\mathfrak{L}_S(\vec{r}^N, \hat{u}^N) = \sum_{j=1}^N \left\{ D_t \nabla_{\vec{r}_j} \cdot [\beta \nabla_{\vec{r}_j} \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) + \nabla_{\vec{r}_j}] + D_r \hat{R}_j \cdot [\beta [\hat{R}_j \Phi](\vec{r}^N, \hat{u}^N) + \hat{R}_j] \right\} \quad (3.31)$$

La *pdf* orientacional de un cuerpo $P(\hat{u})$ para sistemas coloidales esféricos interactuantes y que depende del tiempo, se obtiene de integrar la ecuación de Smoluchowski sobre todas las coordenadas de posición \vec{r}^N y sobre las $N - 1$ coordenadas de orientación \hat{u}^N .

Definimos

$$P(\hat{u}_1, t) = \int d\vec{r}^N \oint d\hat{u}^{N-1} P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \quad (3.32)$$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2, t) = \int d\vec{r}^{N-2} \oint d\hat{u}^{N-2} P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \quad (3.33)$$

Entonces realizando, dicho proceso en la ecuación de Smoluchowski (3.30) y aplicando los teoremas de Gauss y Stokes, se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\hat{u}_1, t)}{\partial t} &= D_r \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1) + D_r \beta \hat{R}_1 \cdot \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N \oint d\hat{u}_2 \\ &\quad \cdots \oint d\hat{u}_N [\hat{R}_1 \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N)] P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \end{aligned} \quad (3.34)$$

considerando que el potencial de interacción entre partículas Φ_I es aditivo a pares

$$\Phi_I = \sum_{1 \leq i < j} \phi_I(\vec{r}_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j) \quad (3.35)$$

con $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$. Además la energía potencial de las N partículas en presencia de un campo externo está dada por:

$$\Phi_{ext} = \sum_{l=1}^N \phi_{ext}(\hat{u}_l) \quad (3.36)$$

pdonde $\Phi = \Phi_I + \Phi_{ext}$, entonces reescribiendo

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\hat{u}_1, t)}{\partial t} &= D_r \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1, t) + (N - 1) D_r \beta \hat{R}_1 \cdot \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \oint d\hat{u}_2 \\ &\quad \times \left[\hat{R}_1 (\phi_I(\vec{r}_{12}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) + \phi_{ext}(\hat{u}_l)) \right] P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \end{aligned} \quad (3.37)$$



Para un sistema homogéneo, isotrópico y en equilibrio térmico y para partículas esféricas idénticas, la ecuación de movimiento de la *pdf* se reescribe como:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\partial P(\hat{u}_1, t)}{\partial t} &= D_r \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1, t) \\ &+ (N-1) D_r \beta \hat{R}_1 \cdot \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \oint d\hat{u}_2 \cdot [\hat{R}_1 \Phi_I(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)] P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2, t) \\ &+ D_r \beta \hat{R}_1 \int d\vec{r}^N \int d\hat{u}^{N-1} [\hat{R}_1 \phi_{ext}(\hat{u})] P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Ya que el sistema está en equilibrio, entonces la *pdf* no depende del tiempo. Sea la *pdf* de dos cuerpos dada por

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \frac{1}{V^2} g(|\vec{r}_{12}|, \hat{u}_1, \hat{u}_2) P(\hat{u}_1) P(\hat{u}_2) \quad (3.39)$$

donde g es la función de correlación a pares de equilibrio, V es el volumen del sistema y $P(\hat{u}_1)$ es la función de densidad de probabilidad orientacional de una partícula. Por lo que

$$\begin{aligned} 0 &= D_r \hat{R}_1^2 P(\hat{u}) + D_r \beta \hat{R}_1 \cdot [\hat{R}_1 \phi_{ext}(\hat{u}_1)] P(\hat{u}_1) \\ &- \bar{\rho} D_r \beta \hat{R}_1 P(\hat{u}_1) \oint d\hat{u}_2 \tau(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P(\hat{u}_2) \end{aligned} \quad (3.40)$$

donde $\bar{\rho} = N/V$ y la torca $\vec{\tau}$

$$\tau(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = - \int d\vec{r} [\hat{R}_1 \Phi_I(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)] g(|\vec{r}|, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \quad (3.41)$$

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

Por tanto, la ecuación de Smoluchowski en el equilibrio para tiempos difusivos, está dada por:

$$0 = \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1) + \beta \hat{R}_1 \cdot [\hat{R}_1 \phi_{ext}(\hat{u}_1)] P(\hat{u}_1) - \rho \beta \hat{R}_1 \cdot P^0(\hat{u}_1) \oint d\hat{u}_2 \tau(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P^0(\hat{u}_2) \quad (3.42)$$

$P^0(\hat{u}_n)$ es la solución de la ecuación de Smoluchowski con $\rho = 0$, debido a esta aproximación solamente podemos tomar ρ muy pequeños.

3.3.1. Ecuación de Smoluchowski para una partícula

Si tomamos la ecuación de Smoluchowski dada por la ecuación 3.42 y hacemos a $\rho = 0$, la ecuación diferencial para una sola partícula coloidal toma la forma

$$0 = \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1) + \beta \hat{R}_1 \cdot [\hat{R}_1 \phi_{ext}(\hat{u}_1)] P(\hat{u}_1) \quad (3.43)$$

La solución de esta ecuación proporciona la probabilidad orientacional de una sola partícula en un campo externo en equilibrio térmico.

$$P(\hat{u}_1) = c \exp \{-\beta \phi_{ext}(\hat{u}_1)\} \quad (3.44)$$

Como habíamos mencionado anteriormente, la *pdf* debe ser normalizada, por lo que c es una constante de normalización. De manera general, se tiene la función de distribución de probabilidad en el equilibrio de una partícula, con un campo externo como:

$$P^0(\hat{u}_1) = c \exp \{-\beta \phi_{ext}(\hat{u}_1)\} \quad (3.45)$$

Notemos que la *pdf* depende del potencial externo sobre el coloide.

3.3.2. Ecuación de Smoluchowski para sistemas diluidos

Para resolver la ecuación de Smoluchowski (ecuación 3.42) para sistemas diluidos en el equilibrio.

Se propone una solución en serie para la ecuación de Smoluchowski de la forma

$$P(\hat{u}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm} Y_{lm} \quad (3.46)$$
$$\alpha_{lm} = \oint d\hat{u} P(\hat{u}) Y_{lm}$$

donde l equivale al movimiento en el ángulo polar θ y m equivale al movimiento en el ángulo azimutal ϕ , rotación y traslación respectivamente. La $P(\hat{u})$ es la función de distribución de probabilidad (*pdf*). Ahora bien, si sólo nos fijamos en el movimiento del ángulo polar, ya que ϕ_{ext} depende solo de θ y no de ϕ , $\theta \neq 0$ entonces el movimiento azimutal $\phi = 0$, por lo que $m = 0$. Entonces la solución a la ecuación de Smoluchowski toma la forma.

$$P(\hat{u}) = \sum_l \alpha_{l0} Y_{l0} \quad (3.47)$$
$$\alpha_{l0} = \oint d\hat{u} P(\hat{u}) Y_{l0}$$

con $\alpha_l \equiv \langle P_l \rangle$.

3.4. Función de correlación par

3.4.1. Aproximación de Boltzmann

La función de correlación par, está en la expresión para la torca (ecuación 3.41). La función de correlación par es la más relevante para sistemas muy diluidos, en



los cuales, las interacciones simultáneas entre tres o más partículas son poco probables. Ahora bien, al ser un sistema muy diluido, podemos aproximar la función de correlación par g , a la estadística de Boltzmann por la siguiente expresión

$$g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \exp\{-\beta\phi_I\} \quad (3.48)$$

haciendo una expansión de Taylor para la exponencial, se obtiene:

$$g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = 1 - \beta\phi_I + \frac{(\beta\phi_I)^2}{2} \dots \quad (3.49)$$

donde $\phi_I \equiv \phi_{DD}$ para el caso del dipolo y g está en función del potencial de interacción.

Hablaremos de los potenciales de interacción y externo en la siguiente sección.

3.4.2. Aproximación Esférica Media (MSA)

La teoría de la aproximación esférica media o MSA (por sus siglas en ingles) para fluidos es una aproximación para sistemas con altas densidades y es usualmente aplicada a potenciales con esfera dura. Fue propuesta por Lebowitz y Percus (1966). Algunos de los sistemas más importantes para los que se ha resuelto analíticamente la MSA son: el potencial de Yukawa con una esfera dura (Waisman, 1973) y el modelo de esferas duras con dipolos en su interior (Waisman y Lebowitz, 1970).

La MSA está basada en la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) para un sistema homogéneo e isotrópico, dada por:

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r') h(\vec{r} - \vec{r}') dr' \quad (3.50)$$

donde ρ es la densidad del número de partículas y $h(r)$ es la función de correlación total, que representa una medida de la influencia total de la partícula en el origen sobre otra partícula que se encuentre en una posición \vec{r} . Ornstein y Zernike la consideraron como la suma de la función de correlación directa (potencial de interacción) y la función de correlación indirecta (correlaciones de las partículas intermedias).

Tomemos un ejemplo. Sean cinco partículas, si queremos la ecuación de OZ para $h(r_{12})$ (ver figura 3.3) tendríamos

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{32}) dr_3$$

$$h(r_{32}) = c(r_{32}) + \rho \int c(r_{34}) h(r_{42}) dr_4$$

$$h(r_{42}) = c(r_{42}) + \rho \int c(r_{45}) h(r_{52}) dr_5$$

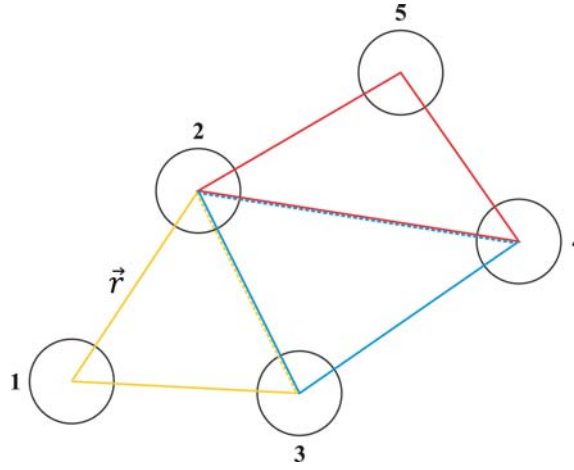


Figura 3.3: Interacción entre partículas.

⋮

Notemos que hay una correlación directa entre la partícula 1 y 2 ($c(r_{12})$), debido a la interacción directa a través del potencial a pares $U(r_{12})$ y correlaciones indirectas de la partícula 1 y 2 con las demás partículas (segundo sumando de la ecuación OZ), y así sucesivamente.

La función de correlación directa $c(r)$ es de largo alcance, es decir, su alcance es mucho mayor que el alcance del potencial de interacción entre dos partículas. Para sistemas con $\rho \neq 0$, Ornstein y Zernike mencionaron que la $c(r)$ debía tener el mismo alcance que el potencial de interacción y ser proporcional a [32, 41–45]

$$c(r) = -\beta U(r) \quad (3.51)$$

La ecuación de Ornstein-Zernike tiene una expresión más sencilla en el espacio de Fourier. Sea la transformada de Fourier de la ecuación OZ para un fluido puro de esferas duras:

$$\rho \hat{h}(\vec{k}) = \rho \hat{c}(\vec{k}) + \rho \hat{c}(\vec{k}) \rho \hat{h}(\vec{k}) \quad (3.52)$$

donde

$$H(\vec{k}) = \rho \hat{h}(\vec{k}), \quad C(\vec{k}) = \rho \hat{c}(\vec{k}) \quad (3.53)$$

entonces, sumando un uno a la ecuación de OZ en el espacio de Fourier y haciendo los cálculos se obtiene

$$\left[1 + H(\vec{k})\right] \left[1 - C(\vec{k})\right] = 1 \quad (3.54)$$

$$\left[1 + H(\vec{k})\right] = \left[1 - C(\vec{k})\right]^{-1} \quad (3.55)$$

$$S(k) = 1 + H(\vec{k}) = \left[1 - C(\vec{k})\right]^{-1} \quad (3.56)$$



donde $S(k)$ el factor de estructura, el cual nos indica la correlación de las orientaciones de las partículas. El factor de estructura se mide a través de experimentos de dispersión de radiación electromagnética y es proporcional a la radiación. Finalmente obtenemos que

$$H(\vec{k}) = -1 + [1 - C(\vec{k})]^{-1} \quad (3.57)$$

haciendo $\vec{k} = 0$

$$H(\vec{k} = 0) = -1 + [1 - C(\vec{k} = 0)]^{-1} \quad (3.58)$$

en componentes

$$H_{ij}(x) = -1 + [1 - C_{ij}(x)]^{-1} \quad (3.59)$$

donde $x = \frac{8\varphi}{T^*}$, $\frac{1}{T^*} = \beta \frac{\mu^2}{\sigma^3} = \mu^*{}^2$, $\varphi = \frac{\pi}{6}\rho^*$, $\rho^* = \rho\sigma^3$.

Obteniendo $H_{10}(x)$

$$H_{10}(x) = -1 + [1 - C_{10}(x)] \quad (3.60)$$

donde $C_{10}(x) = 8\varphi(x) [\frac{1}{2}C_{D1}(x) + \frac{1}{3}C_{D3}(x) + \frac{1}{3}C_{\Delta 0}(x) + \frac{1}{4}C_{\Delta 1}(x) + \frac{1}{6}C_{\Delta 3}(x)]$.

$$C_{D1}(x) = \frac{1}{4}\kappa(x) [2C_1(2\kappa(x)\varphi(x)) + C_1(-\kappa(x)\varphi(x))]$$

$$C_{D3}(x) = \frac{1}{2}\kappa(x) [2C_3(2\kappa(x)\varphi(x)) + C_3(-\kappa(x)\varphi(x))]$$

y

$$C_{\Delta\nu}(x) = 2\kappa(x) [2C_\nu(2\kappa(x)\varphi(x)) + C_\nu(-\kappa(x)\varphi(x))]$$

con $\nu = 0, 1, 2$

$$C_1(x) = 6x \frac{(1 + \frac{1}{2})^2}{(1 - x)^4} \quad (3.61)$$

$$C_3(x) = \frac{1}{2}(x)C_0(x) \quad (3.62)$$

y resolvemos la siguiente ecuación para encontrar κ

$$-C_0(x)(2\kappa(x)\varphi(x)) - C_0(x)(-\kappa(x)\varphi(x)) = x \quad (3.63)$$

donde $-C_0(x) = -\frac{(1+2x)^2}{(1-x)^4}$, $\varphi(x) = \frac{x}{\mu^*{}^2}$ y de esta manera obtenemos $H_{10}(x)$ calculada numéricamente a través de un programa realizado en *Mathematica* con los valores en equilibrio de nuestro sistema.

Capítulo 4

Funciones de densidad de probabilidad orientacional

Las funciones de densidad de probabilidad orientacionales para una partícula, para sistemas diluidos (aproximación de Boltzmann) y para MSA se muestran en este capítulo. Las cuales son soluciones de la ecuación de Smoluchowski en equilibrio.

4.1. *Pdf* orientacional para una partícula

Ahora que conocemos el potencial externo, la función de densidad de probabilidad de orientación de una partícula para campos positivos y negativos (hacia el eje Z positivo y negativo, respectivamente) en el equilibrio tiene la forma

$$P^0(\hat{u}) = \frac{E_0^*}{4\pi \sinh E_0^*} \exp \{ \pm E_0^* \cos \theta \} \quad (4.1)$$

donde $E_0^* = \beta\mu E_0$ y θ es el ángulo entre la dirección del momento dipolar y el eje z .

4.2. *Pdf* orientacional para sistemas diluidos

Gracias a la propuesta de solución en serie (ecuación 3.47) a la ecuación de Smoluchowski (ecuación 3.42) para sistemas diluidos en el equilibrio, se obtuvo la *pdf* orientacional.



Finalmente la solución de la Ecuación de Smoluchowski tiene la forma

$$\begin{aligned}
 & - \sum_l \alpha_{l0} l(l+1) Y_{l0} \pm 2 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} E_0^* \sum_l \alpha_{l0} \sum_{l'=|1-l|}^{1+l} \sqrt{\frac{3(2l+1)}{4\pi(2l'+1)}} \\
 & \left\{ c(1ll'; 000)^2 + \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt{1(l+1)} c(1ll'; 000) [c(1ll'; \underline{1}10) + c(1ll'; 1\underline{1}0)] \right\} Y_{l'0} \\
 & = \sqrt{2} \left(\frac{128}{540} \right) \rho^* \pi^3 (\mu^{*2})^2 \sum_l \sqrt{l(l+1)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{E_0^*}{4\pi \sinh E_0^*} \exp[\pm E_0^* \cos \theta] Y_{10}^1 [Y_{1\underline{1}}^1 Y_{l\underline{1}}^1 + Y_{11}^1 Y_{l\underline{1}}^1] \sin \theta d\phi d\theta \\
 & \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{E_0^*}{4\pi \sinh E_0^*} \exp[\pm E_0^* \cos \theta] [Y_{11}^2 Y_{l\underline{1}}^2 + 4Y_{10}^2 Y_{l\underline{1}}^2] \sin \theta d\phi d\theta Y_{l0} \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

donde E_0^* , ρ^* y (μ^{*2}) , son el campo, la densidad de número y el momento dipolar magnético adimensionales, respectivamente. Resolvemos este sistema de ecuaciones hasta orden 14 para las α_{l0}

4.3. Aproximación a campos pequeños

En este trabajo nos interesa la susceptibilidad magnética y como vimos en la sección 2.3, esta se obtiene en la región lineal de la curva magnetización para campos pequeños.

Hacemos una aproximación para campos pequeños, $E_0^* \ll 1$, en la pdf de una partícula dada por la ecuación 3.45. Obtenemos una nueva constante de normalización, por lo que la pdf orientacional para campos pequeños tiene la forma

$$P(\hat{u}) = \frac{1}{4\pi} [1 \pm E_0^* \cos \theta] \quad (4.3)$$

Sustituyendo en la pdf orientacional en el equilibrio para sistemas diluidos (ecuación 4.2), repetimos el mismo procedimiento para encontrar los parámetros de orden.

4.4. Parámetros de orden

Calculamos de los parámetros de orden de acuerdo con la ecuación 2.18. Notemos que son promedios de los polinomios de Legendre. Al ir calculándolos veamos que finalmente toman la forma



$$\langle P_l \rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \alpha_{l0} \quad (4.4)$$

con $l = 1, 2, \dots$

Capítulo 5

Resultados

Consideramos un sistema de N partículas coloidales inmerso en un baño térmico a una temperatura T y un volumen V fijos, cada partícula coloidal es modelada por una esfera dura con un dipolo en el centro. Dicho sistema está expuesto a un campo externo, el cual al interactuar con las partículas coloidales las ordena de una fase isotrópica a una nemática.

Las condiciones de equilibrio del sistema están dadas por la densidad de número $\rho^* = \rho\sigma^3 = 0,005$ y el momento dipolar $\mu^{*2} = \beta\mu^2/\sigma^3 = 0,4$, ambas adimensionales. Recordemos que σ es el diámetro de la partícula, $\rho = N/V$ la densidad de número, μ la magnitud del momento dipolar y β el inverso de la energía térmica. El campo externo adimensional se define por $E_{0D}^* = \beta\mu E$.

5.1. Funciones de densidad de probabilidad de una partícula

Se gráfica la *pdf* orientacional de una partícula en función del ángulo polar, en las cuales las interacciones entre las partículas no es relevante. Para campos dirigidos hacia el eje Z negativo la máxima alineación llega en un ángulo $\theta = \pi$, mientras que, en campos dirigidos hacia el eje Z positivo, la máxima alineación sucede en un ángulo $\theta = 0$. Notemos que si aplicamos un campo adimensional cada vez más intenso la alineación no cambia.

5.2. Funciones de densidad de probabilidad de un sistema diluido

Ahora graficamos la *pdf* orientacional de un sistema diluido, aplicando nuevamente diferentes intensidades de campos en dirección del eje Z positivo y negativo. Observamos que inicialmente para ambas direcciones del eje Z las partículas presentan un comportamiento parecido al de la *pdf* orientacional de un solo cuerpo sin embargo,

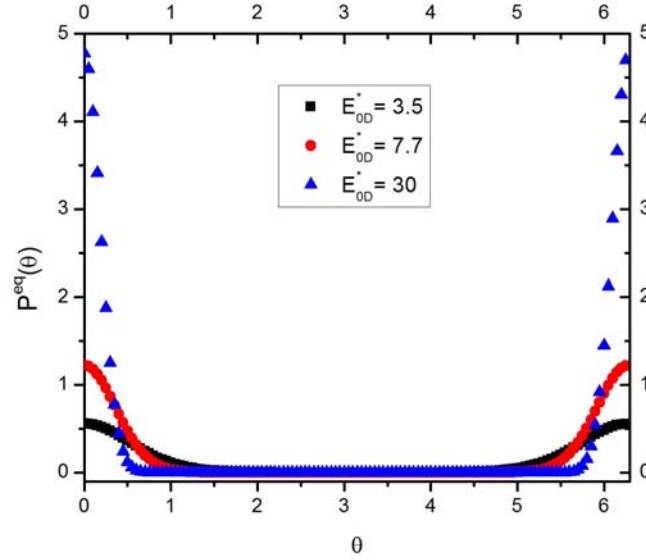


Figura 5.1: Función de densidad de probabilidad de una partícula como función de ángulo polar, θ , para un coloide dipolar. Se toman diferentes intensidades del campo en el eje Z positivo.

al ir aumentando la intensidad campo adimensional, en ambas *pdf*'s se obtiene una segunda alineación antiparalela al campo. Mientras más intenso sea el campo, nuevas alineaciones aparezcan y la mayor probabilidad de alineación se presenta en $\theta = \pi$. Este es un comportamiento no observado en las *pdf*'s de un solo cuerpo pudiéndose deber a dos razones: la intensidad del campo y la interacción entre partículas.

5.3. Parámetros de orden

Los parámetros de orden los calculamos con la ayuda de la *pdf*, por medio de la ecuación 2.18. Se pueden obtener infinitud de ellos, pero dependiendo de las consideraciones del problema a tratar la serie se corta en un valor adecuado de l . Cabe destacar que los parámetros de orden para el dipolo son diferentes de cero.

Graficamos los parámetros de orden en función de la dirección del campo hasta el sexto orden $l = 6$. Notemos que en los parámetros de orden con el campo en el eje Z negativo, los de orden par se encuentran en la parte superior de la gráfica, mientras que, los de orden impar se encuentran en la parte inferior. Esto es debido a la paridad de la función coseno, vea la figura 5.5.

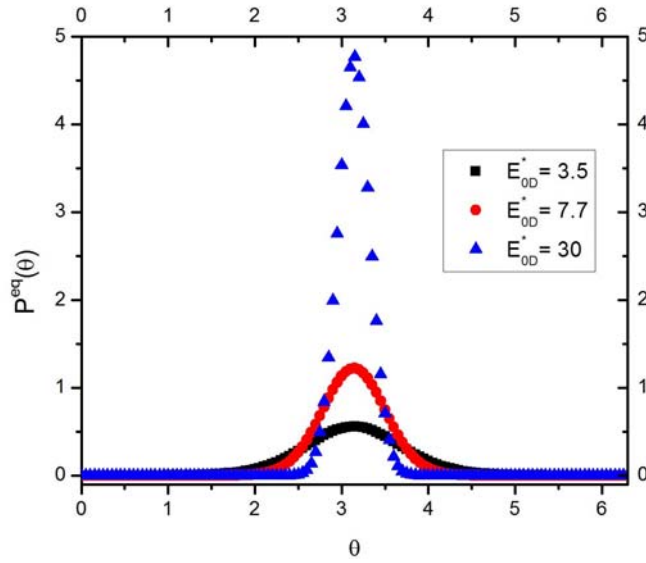


Figura 5.2: Función de densidad de probabilidad de una partícula como función de ángulo polar, θ , para un coloide dipolar. Se toman diferentes intensidades del campo en el eje Z negativo.

5.4. Susceptibilidad Magnética

La *pdf* orientacional en el equilibrio nos permite calcular diferentes propiedades del sistema. De acuerdo con la teoría de Landau-de Gennes podemos relacionar un parámetro de orden a una propiedad física del sistema, en nuestro caso relacionamos el parámetro de orden uno $\langle P_l \rangle$ con la curva de magnetización del sistema. Recordemos que la susceptibilidad magnética está presente en dicha curva a campos pequeños ($E_0^* \rightarrow 0$).

Graficando el parámetro de orden uno en función del campo externo, obtenemos la curva de magnetización que comparada con mediciones experimentales y de simulación de las propiedades magnéticas de la eumelanina sintética [5], es cualitativamente correcta.

Siguiendo la generalización para coloidales multipolares presentado en la sección 2.1, regresando a la teoría de Landau-de Gennes y considerando el campo a lo largo del eje Z ; si las partículas presentan $\chi_{max} > 0$, se alinearan de manera paralela a la dirección del campo pero si presentan $\chi_{max} < 0$, la alineación será antiparalela al campo.

Para la susceptibilidad, se fue aumentando la densidad del sistema, por lo que la susceptibilidad también debe aumentar.

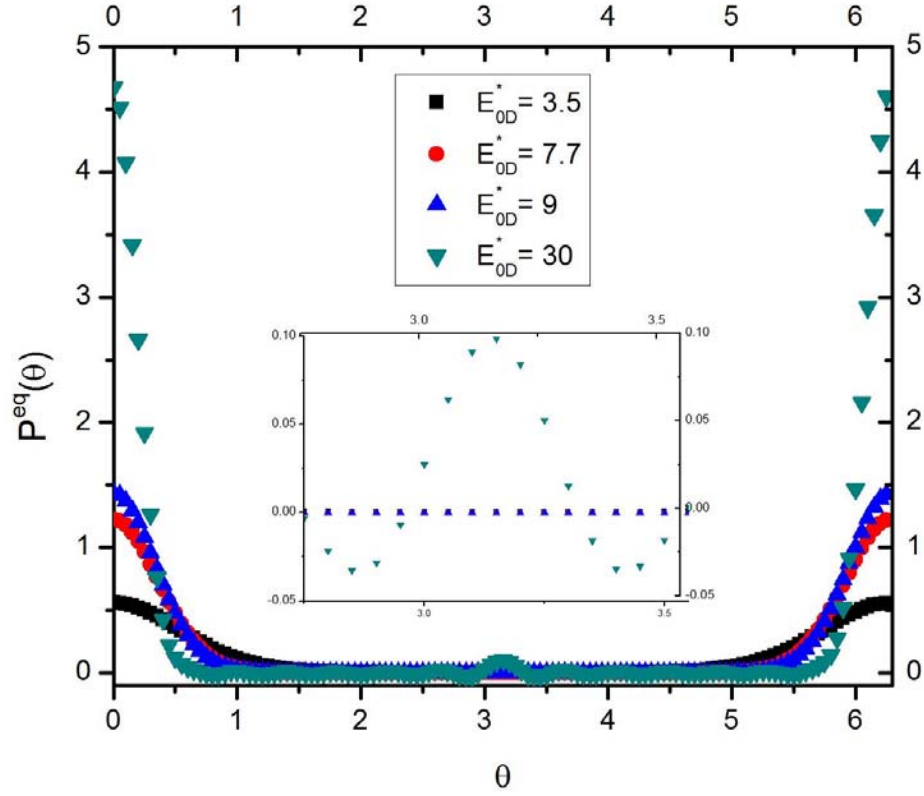


Figura 5.3: Función de densidad de probabilidad de una partícula como función de ángulo polar, θ , para un coloide dipolar. Se toman diferentes intensidades del campo en el eje Z positivo.

5.4.1. Aproximación de Boltzmann

Entonces tomando valores de campo E_0^* pequeño y densidades de $\rho^* = 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,15$, graficamos la susceptibilidad. Notemos que se llega al límite de $1/3$ de acuerdo con la ecuación de Langevin.

$$\chi_B = \frac{1}{3} + \frac{\pi}{50} \mu^{*2} \rho^* \quad (5.1)$$

5.4.2. Aproximación MSA

Para los mismos valores de densidad, se grafica la susceptibilidad en la aproximación MSA. Al igual que en la aproximación de Boltzmann se tiene el límite de un $1/3$.

$$\chi_{MSA} = \frac{1}{3} - \frac{1}{24} H_{10} \quad (5.2)$$

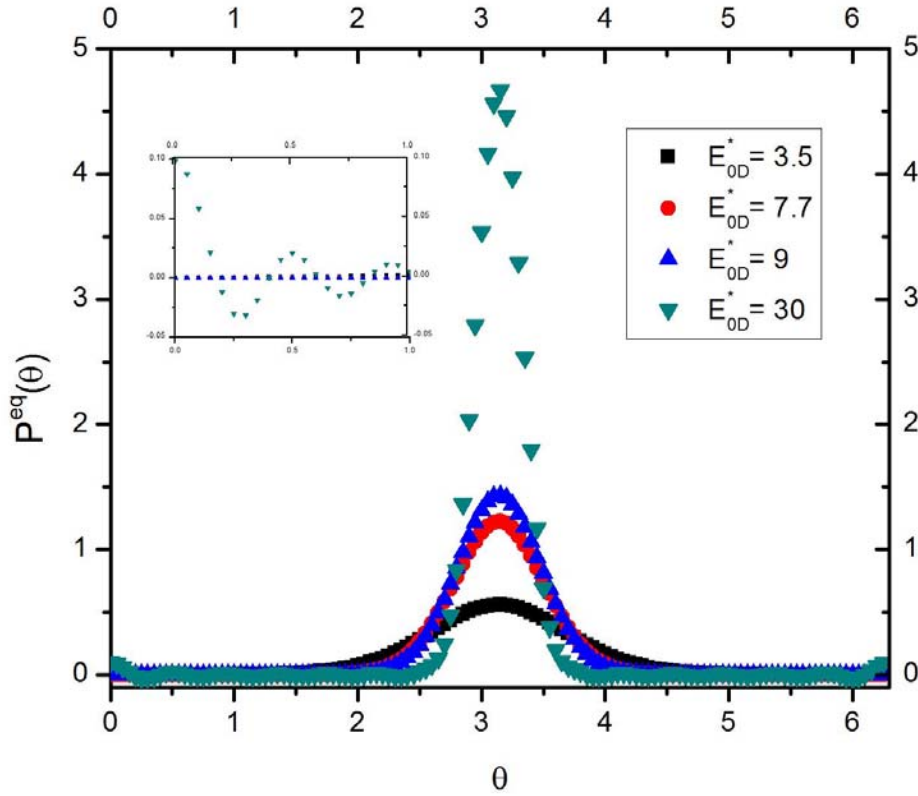


Figura 5.4: Función de densidad de probabilidad de una partícula como función de ángulo polar, θ , para un coloide dipolar. Se toman diferentes intensidades del campo en el eje Z negativo.

5.4.3. Boltzmann vs MSA

En una misma gráfica, colocamos los resultados para ambas aproximaciones y podemos notar que para la MSA se tiene una mejor aproximación lineal y proporcional a $1/3$ de acuerdo al límite de Langevin que con la aproximación de Boltzmann.

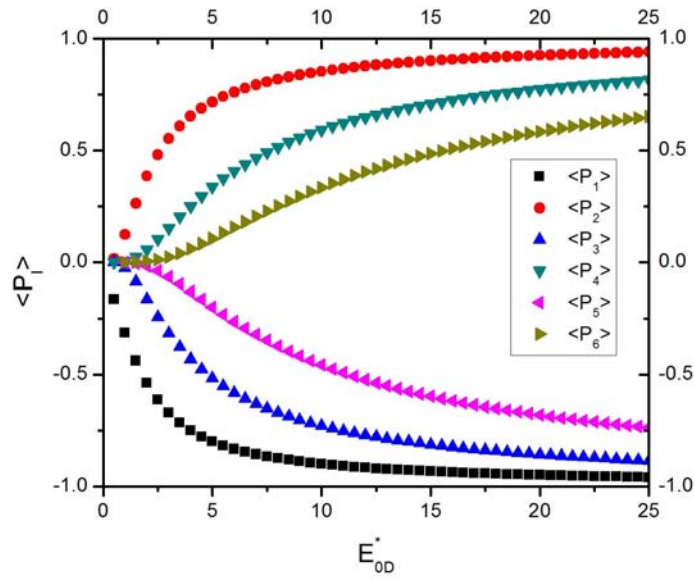


Figura 5.5: Los parámetros de orden para el sistema diluido. Notemos la dependencia de la intensidad del campo con dirección en el eje Z negativo.

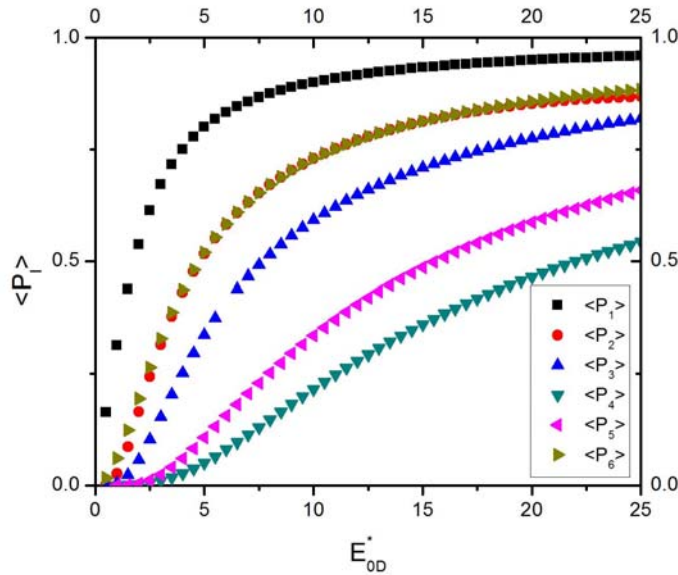
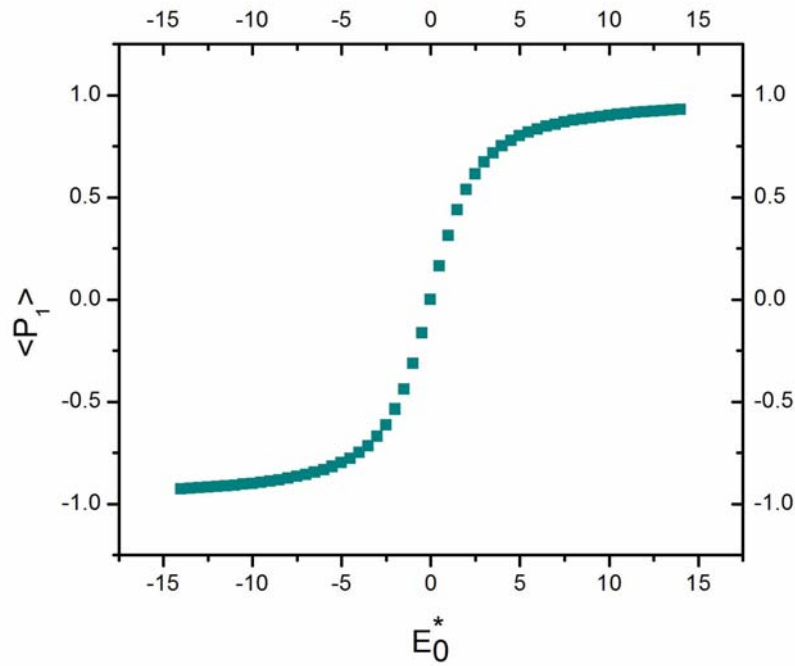
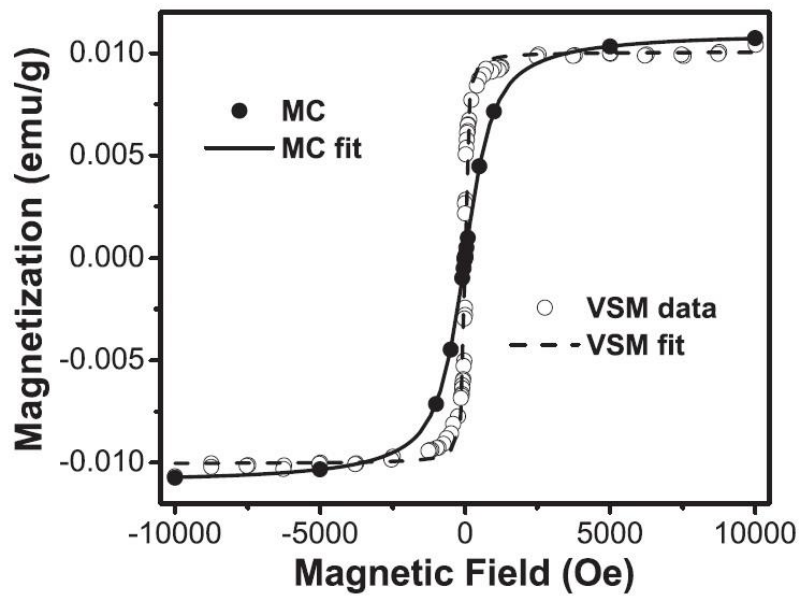


Figura 5.6: Los parámetros de orden para el sistema diluido. Notemos la dependencia de la intensidad del campo con dirección en el eje Z positivo.



(a)



(b)

Figura 5.7: a) Parámetro de orden uno $\langle P_1 \rangle$, de acuerdo con la teoría de Landau - de Gennes, se aprecia la curva de magnetización. b) Curva de magnetización, experimentalmente (círculos blancos) y por simulación de Monte Carlo (círculos negros). Tomado de [5]

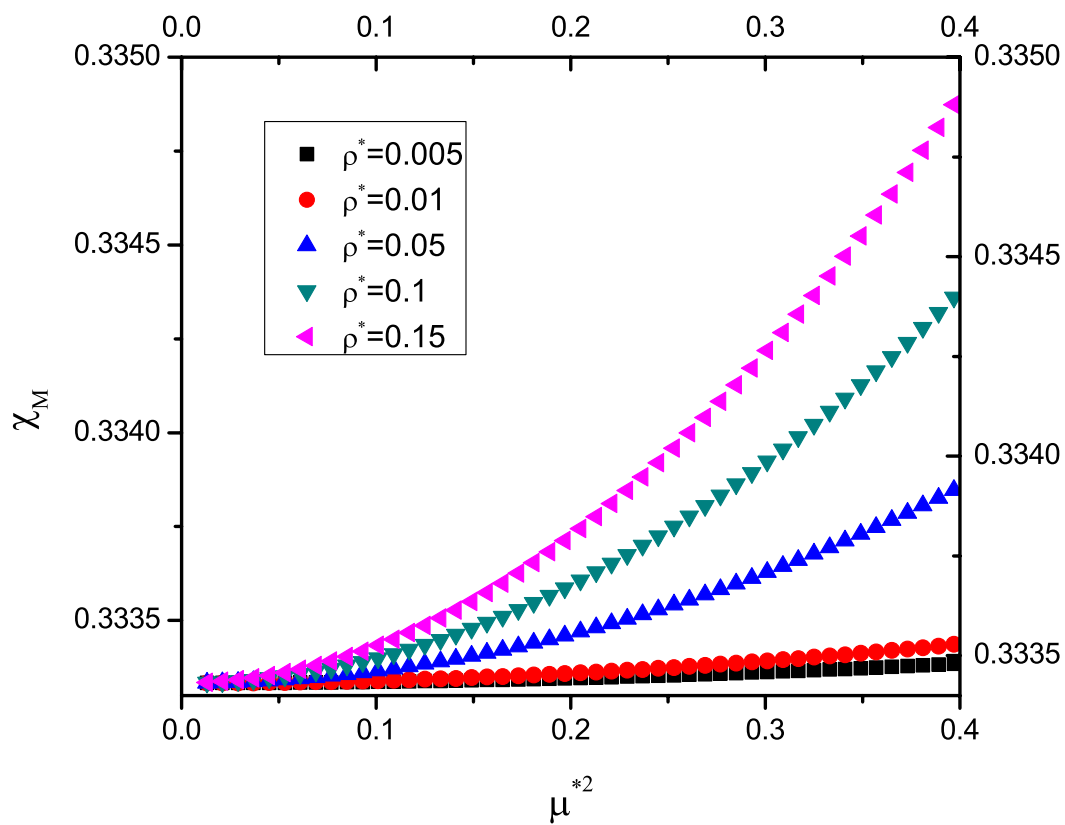


Figura 5.8: Susceptibilidad magnética por aproximación de Boltzmann para diferentes densidades.

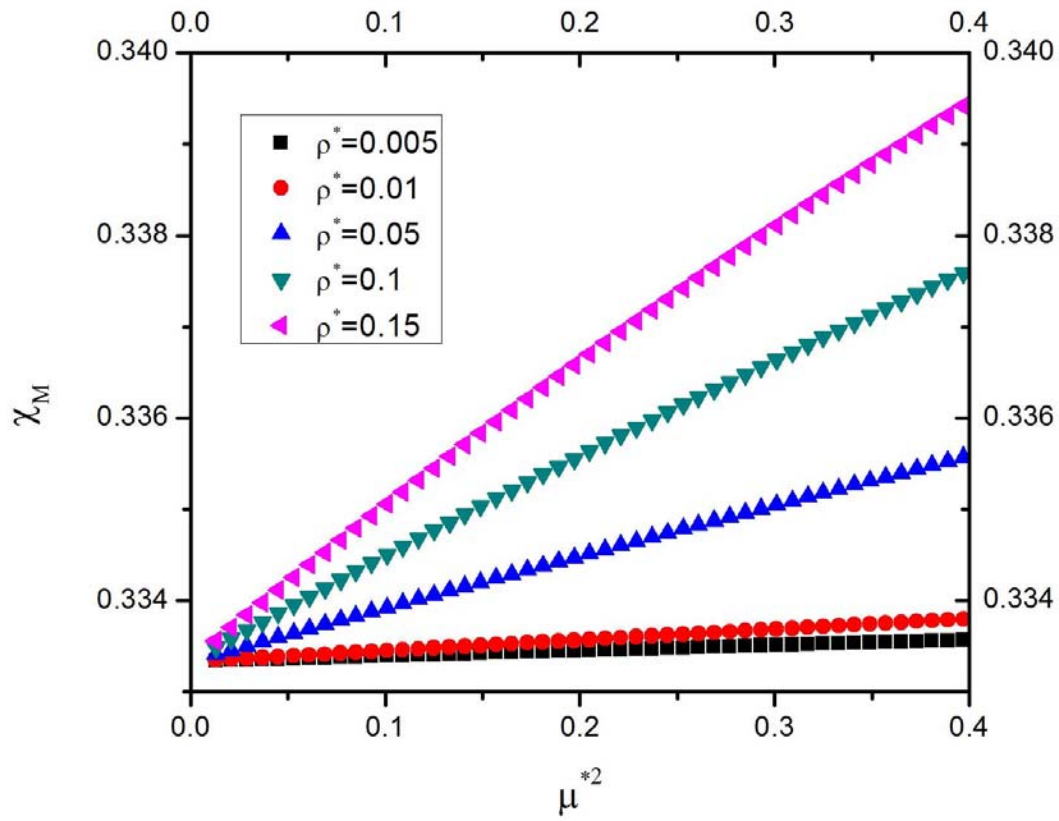


Figura 5.9: Susceptibilidad magnética por aproximación esférica media para diferentes densidades.

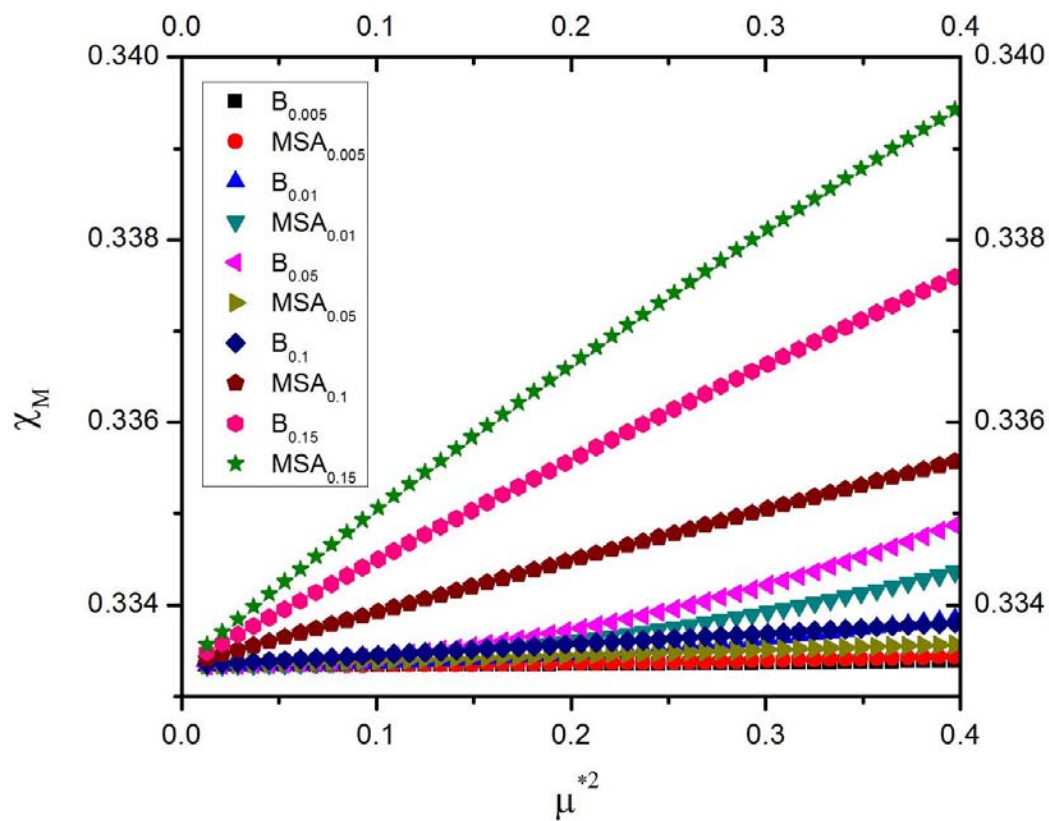


Figura 5.10: Comparación de las susceptibilidades para ambas aproximaciones y diferentes densidades.

Conclusiones

En este trabajo analizamos la susceptibilidad magnética anisótropa de un cristal coloidal monodisperso de esferas duras dipolares, que están diluidas y controladas por un campo externo a lo largo del eje Z .

Obtuvimos la función de distribución de probabilidad orientacional que es solución de la ecuación de Smoluchowski en el equilibrio (solo depende del ángulo polar), a través de una serie de los polinomios de Legendre, con la cual obtenemos los parámetros de orden en función del campo externo aplicado, muy importantes en la fase nemática, ya que, a través de ellos obtenemos información de las propiedades físicas del sistema al relacionarlos por medio de la teoría de Landau-de Gennes.

Para campos magnéticos pequeños recuperamos el resultado de Langevin para la susceptibilidad magnética en la aproximación de Boltzmann y la MSA. Podemos apreciar que esta última es una aproximación más precisa y confiable para un sistema con una mayor densidad.

El asociar los parámetros de orden con la fase nemática, abre las puertas al estudio de diferentes campos que conducen a la formación de nemáticos exóticos, con el simple uso del tensor parámetro de orden y la anisotropía correspondiente a la propiedad física de estudio, en este caso la susceptibilidad magnética.

Bibliografía

- [1] R. Ramírez-Sánchez, H. Ruiz-Estrada, O. Alarcon-Waess, *Chemical Physics Letters*, 556 (2013) 320-324.
- [2] R. Ramírez-Sánchez, H. Ruiz-Estrada and O. Alarcón-Waess, *Rev. Mex. Fís.*, 58 (2012) 104.
- [3] R. Ramírez-Sánchez, *Propiedades orientacionales en cristales coloidales multipolares* (Tesis de doctorado), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, 2012.
- [4] B. H. Erne et al., *Langmuir*, 2003, 19, 8218-8225.
- [5] E. Cano, R. Castañeda-Priego, A. Gil-Villegas, M. A. Sosa, P. Schio, A. J. A. de Oliveira, F. Chen, O. Baffa, C. F. O. Graeff, *Photochemistry and Photobiology*, 2008, 84: 627-631.
- [6] T. E. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, P. Woodward, C. Murphy, *Chemistry: The Central Science*, 12a edición (Prentice Hall, EUA , 2011).
- [7] G. M. Antón Fos, R. García, *Introducción a la Fisicoquímica*, 2a edición (Universitat de València, España, 2011).
- [8] Coloides. Disponible en [http : //campus.fca.uncu.edu.ar/pluginfile.php/7060/mod_resource/content/0/sistemas_coloidales1.pdf](http://campus.fca.uncu.edu.ar/pluginfile.php/7060/mod_resource/content/0/sistemas_coloidales1.pdf). Consultado (15-10-2015).
- [9] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3a edición (Marcel Dekker, Inc., EUA, 1997).
- [10] J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, 1a edición (Elsevier, Países Bajos, 2003).
- [11] B. K. Sharma, *Objective Question Bank in Chemistry*, 14a edición (Krishna Prakashan Media, India, 1997).
- [12] J. C. Berg, *An Introduction to Interfaces & Colloids: The Bridge to Nanoscience* (World Scientifics, Singapur, 2010).
- [13] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2a edición (Clarendon Press, Gran Bretaña, 2003).



- [14] J. Quintanilla, *Rev. Soc. Quím. Méx*, 44, 1, (2000) 82-86.
- [15] L. M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals* (Springer Science & Business Media, USA, 2011).
- [16] S. J. Woltman, G. P. Crawford, G. D. Jay, *Liquid Crystals Frontiers in Biomedical Applications* (World Scientific, Singapur, 2007).
- [17] B. Bahadur, *Liquid Crystals: Applications and Uses Vol. 1* (World Scientific, Singapur, 1995).
- [18] S. Kumar, *Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions* (Cambridge University Press, Reino Unido, 2001).
- [19] S. Mohanty, «*Liquid Crystals - The 'Fourth' Phase of Matter*», *Resonance*, Vol.8, pp: 52 - 70, 2003.
- [20] P. P. Gaikwad, M. T. Desai, *International Journal of Pharma Research & Review*, 2013, 2(12): 40-52.
- [21] S. Singh, D. A. Dunmur, *Liquid Crystals: Fundamentals* (World Scientific, Singapur, 2002).
- [22] Chapter 4 Structure Property Relationships in Liquid Crystals. Disponible en [http : //shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/1657/12/12_chapter %204.pdf](http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/1657/12/12_chapter%204.pdf). Consultado [15-10-2015]
- [23] C. P. Aguilar Segura, *Guía Para la Unidad de Aprendizaje Química I* (Instituto Politécnico Nacional, México, 2011).
- [24] Antología Propedéutico de Ciencias Naturales, Enlace Iónico, Covalente y Metálico. Disponible en [http : //www.conevyt.org.mx/cursos/inea/ineapdfs/proped/cnatural/a113_15.pdf](http://www.conevyt.org.mx/cursos/inea/ineapdfs/proped/cnatural/a113_15.pdf). Consultado [15-10-2015].
- [25] R. Chang, W. College, *Química* (McGraw-Hill, Colombia, 2002).
- [26] T. L. Brown, H. E. LeMay, Jr., B. E. Bursten, J. R. Burdge, *Química: La Ciencia Central* (Pearson Educación México, México, 2004).
- [27] B. H. Lavanda, *Investigación y Ciencia Abril*, 103 (1985).
- [28] L. A. Gómez *Sobre la Teoría de Difusión de Partículas Autopropulsadas que se Mueven con Rapidez Constante en Dos Dimensiones* (Tesis de maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2014.
- [29] G. Nägele, *Habilitationsschrift*, *Phys. Rep.* 272, 5, 215-374 (1996).



- [30] A. P. Philipse, *Notes on Brownian Motion* (Utrecht University, 2011).
- [31] Chapter 6: Brownian Motion: Langevin Equation. Disponible en [http :
//web.phys.ntnu.no/ ingves/Teaching/TFY4275/Downloads/kap6.pdf](http://web.phys.ntnu.no/ingves/Teaching/TFY4275/Downloads/kap6.pdf). Con-
sultado [26-10-2015].
- [32] J. M. Santana-Solano, *Propiedades Dinámicas de Suspensiones Coloidales Confi-
nadas* (Tesis de doctorado), Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México,
2004.
- [33] S. Singh, *9Physics Reports* 324 (2000) 107-269.
- [34] A. M. Donald, A. H. Windle, *Liquid Crystalline Polymers*, 2a. edición (Cam-
bridge University Press, Reino Unido, 2006)
- [35] X. Wang, *Phases of Liquid Crystals and Their Transitions*, Term paper for
PHYS 569.
- [36] Propiedades Magnéticas de la Materia. Disponible en [http :
//www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/10/10231/EUIeccion7.pdf](http://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/10/10231/EUIeccion7.pdf).
Consultado[20-10-2015].
- [37] P. J. Collings, *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*, 2da. edición
(Princeton University Press, Reino Unido, 2002).
- [38] C. I. Caballero-Miranda, *La Fábrica Magnética a Partir de la Anisotropía de
Susceptibilidad Magnética (AMS): Sus bases Generales y Ejemplos Como Auxi-
liar Para Determinar Direcciones, Fuentes y Dinámicas de Flujo* (Insituto de
Geofísica, UNAM, México, 2011).
- [39] P. A. Tipler, G. Mosca, *Física Para la Ciencia y la Tecnología, Vol. 2*, 5ta.
edición (Reverte, España,2005).
- [40] J. K. G. Dhont et al., *Lecture Notes of the 46th IFF Spring School* (Alemania,
2015).
- [41] C. G. Gray, Keith E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids, Vol. 9 of Inter-
national Series of Monographs on Chemistry* (OUP Oxford, Irlanda del Norte,
1984).
- [42] L. Blum, J. F. Rojas, J. Herrera, *Revista Mexicana de Física*, 39(5), 1993, pp.
799-817.
- [43] E. Muñoz-Tavera, *Revista Versiones Científicas*, Vol. 8, No. 2 (2009).
- [44] L. Mederos, *Física de Líquidos*, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2004.



- [45] C. R. Tapia-Medina, *Una Ecuación de Estado Para Fluidos Simples Basada en el Número de Coordinación* (Tesis de Maestría), Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México, 1994.