



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas



Cambio de fase Isotrópico-Nemático inducido
por un campo externo en coloides dipolares.

Tesis presentada al
Colegio de Física

como requisito para la obtención del grado de
Licenciado en Física

por

Columba Medel Hernández

asesorada por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Dra. Honorina Ruíz Estrada

H. Puebla de Zaragoza, Pue.
Enero 2016

Cambio de fase Isotrópico-Nemático inducido por un campo externo en coloides dipolares.

Tesis

C. Medel Hernández

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



Facultad de Ciencias
Físico Matemáticas

Título: Cambio de fase Isotrópico-Nemático inducido por un campo externo en un sistema coloidal dipolar.

Estudiante: Columba Medel Hernández.

COMITÉ

Dr. Eduardo González Jiménez
Presidente

Dra. Alexandra Deriabina
Secretario

Dr. Juan Nieto Frausto
Vocal

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Dra. Honorina Ruíz Estrada
Asesores

Índice general

Resumen	v
Introducción	vi
1. Sistemas Coloidales	1
1.1. Movimiento browniano	2
1.2. Escalas de tiempo	4
1.3. Fuerzas intermoleculares	5
2. Cristales Líquidos	7
2.1. Definición de un cristal líquido	7
2.2. Clasificación de los cristales líquidos	7
2.3. Cristales líquidos coloidales	8
2.4. Parámetros de orden	10
2.5. Transición de fase Isotrópica-Nemática (I-N)	10
2.6. Teoría de Landau de-Gennes para la transición de fase Isotrópica-Nemática ($I - N$)	11
3. Ecuación de Smoluchowski	12
3.1. Deducción de la ecuación de Smoluchowski	13
3.2. Ecuación de Smoluchowski para una partícula	15
3.3. Ecuación de Smoluchowski para sistemas diluidos	16
4. Descripción del sistema y propiedades de interés	17
4.1. Potenciales de interacción	17
4.1.1. Potencial debido al campo	17
4.1.2. Potencial de interacción a pares	19
4.2. Función de densidad de probabilidad orientacional	20
4.3. Parámetros de orden orientacionales	22
4.4. Autodifusión orientacional a tiempos cortos	22
4.5. Autofactor de estructura orientacional estático	24
4.6. Fluctuación en el parámetro de orden uno	25



5. Discusión de Resultados	26
5.1. Análisis de las curvas de probabilidad	26
5.2. Parámetros de Orden	29
5.3. Análisis del autofactor de estructura orientacional estático	31
5.4. Análisis de la autodifusión orientacional a tiempos cortos	32
5.5. Análisis de la fluctuación en el parámetro de orden orientacional uno. .	33
Conclusiones	37

Índice de figuras

1.1.	Diversas fases para un coloide esférico a)Sol, b)Gel, c)Cristal.	2
1.2.	a) Movimiento Browniano de una partícula esférica. b) Movimiento Browniano de una partícula en forma de varilla.	3
2.1.	Esquema de varias fases de un material hecho de moléculas en forma de varilla a)Cristal, b)Fase Nemática en un cristal líquido, c)Esméctica en un cristal líquido, d)Líquido isotrópico.	9
2.2.	Micrografía electrónica de partículas del <i>VMT</i> teñidas para mejorar su visibilidad	9
4.1.	Sistema isotrópico y homogéneo, formado por N -partículas interactuantes. . .	18
4.2.	Dipolo bajo la influencia de un campo eléctrico, el ángulo θ se mide entre el eje Z positivo y el eje del dipolo.	18
4.3.	Configuración estable para un dipolo en presencia de un campo externo de la forma $\vec{E} = E_0\hat{k}$, considerando $\mu E_0 = 1$, para un campo en dirección positiva al eje Z	19
4.4.	Configuración estable para un dipolo en presencia de un campo externo de la forma $\vec{E} = E_0\hat{k}$, considerando $\mu E_0 = 1$, para un campo en dirección negativa al eje Z	20
4.5.	Experimento de dispersión de luz polarizada para ángulos pequeños, usado para encontrar a $F(t)$, en el arreglo experimental $P1$ y $P2$ son polarizadores, S la muestra y D el detector.	24
5.1.	Función de densidad de probabilidad orientacional para un cuerpo como función de θ , en la zona de pre-transición, para campos orientados en dirección positiva al eje Z	27
5.2.	Función de densidad de probabilidad orientacional para un cuerpo como función de θ , en la zona de pre-transición, para campos orientados en dirección negativa al eje Z	28
5.3.	Función de densidad de probabilidad orientacional para el sistema dipolar, dada como función de θ , para diversos valores de campos orientados en dirección positiva al eje Z	29
5.4.	Función de densidad de probabilidad orientacional para el sistema dipolar, dada como función de θ , para diversos valores de campos orientados en dirección negativa al eje Z	30

5.5.	Segunda derivada de la función de densidad de probabilidad de un cuerpo dada como función de θ para un sistema coloidal dipolar cerca de la zona de transición. Para valores de campo en la dirección positiva del eje Z	31
5.6.	Parámetros de Orden 1, 2 y 4, descritos en función del campo con dirección positiva al eje Z , para el sistema coloidal dipolar.	32
5.7.	Parámetros de Orden 1, 2 y 4, descritos en función del campo en dirección negativa al eje Z , para el sistema coloidal dipolar.	33
5.8.	Autofactor de estructura orientacional estático para un sistema coloidal dipolar, dado como función del campo.	34
5.9.	Coefficiente de autodifusión orientacional a tiempos cortos para un sistema coloidal dipolar, en función de la intensidad de campo aplicado.	35
5.10.	Fluctuación orientacional en el parámetro de orden uno, descrita como función de la intensidad del campo.	36

Resumen

En el presente trabajo de tesis realizamos un estudio teórico de las propiedades de ordenamiento, de un cristal coloidal dipolar monodisperso en equilibrio, en presencia de un campo externo, el cual en analogía con los cristales líquidos, muestra una serie de fases intermedias entre un líquido y un cristal. Encontramos y caracterizamos los valores de intensidad de campo para los cuales ocurre la transición de fase Isótropa-Nemática (I-N), calculamos propiedades de estructura difusivas en el sistema; tales como el autofactor de estructura orientacional estático, el coeficiente de autodifusión orientacional a tiempos cortos sin interacciones hidrodinámicas y la fluctuación en el parámetro de orden uno.

Las propiedades de estructurales y difusivas presentadas en este trabajo, se obtuvieron a través de parámetros de orden orientacionales, derivados a partir de la función de densidad de probabilidad orientacional para un cuerpo, que presentamos como una serie finita de polinomios de Legendre, siendo esta, solución de la ecuación de Smoluchowski en equilibrio.

Mediante un análisis de los resultados obtenidos, encontramos que la transición de fase (I-N) ocurre en un máximo del autofactor de estructura orientacional estático como función del campo externo (primera derivada igual a cero), mientras que un pre-ordenamiento del sistema se encuentra en el primer cambio de curvatura de este, corroborando con el análisis en el parámetro de orden uno, que es relevante para el coloide dipolar de acuerdo a la teoría de Landau-de Gennes.

Introducción

Los cristales coloidales son un tipo de materia blanda, que presenta una amplia gama de transiciones entre el líquido isotrópico y el cristal [2], [9], [10]. Uno de los primeros estudios de cristales coloidales fue hecho por Onsager, acerca del comportamiento de cilindros que presentaban transiciones de fase, el cual fue aplicado al estudio del virus del tabaco. En el caso de coloides dipolares Butter et al. [5] observaron (in situ) el efecto ordenador de campos magnéticos sobre ferrofluidos en coloides magnéticos, ellos reportaron que las ferropartículas se alinean en dirección del campo. El estudio de estos materiales se hace mediante la combinación de teoría de coloides con los conocimientos obtenidos hasta ahora acerca de las transiciones de fase en cristales líquidos [1], [8], [18]. Estas transiciones de fase ocurren mediante el aumento de la concentración, la temperatura o como en el caso aquí tratado mediante la aplicación de un campo externo [1], [2].

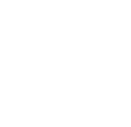
En los capítulos primero y segundo de esta tesis damos una visión general de las propiedades tanto de los sistemas coloidales, como de los cristales líquidos; de igual manera tratamos en ambos casos los conceptos generales que nos ayudan a comprender su naturaleza. En el caso de los sistemas coloidales estudiamos su dinámica regida por el Movimiento Browniano [1], [6], [17] y los tiempos en los que ocurren los fenómenos colectivos observados en las partículas de estos sistemas, además de las fuerzas intermoleculares que actúan a esta escala [6], [7]. Para el caso de los cristales líquidos, se clasifican de acuerdo a las propiedades de ordenamiento que muestran [10], [20], [21], se describe la transición de fase isotropo-nemática (I-N) y la teoría de Landau-de Gennes [9], [12].

La forma en que la ecuación de Smoluchowski se aplica en el planteamiento de nuestro problema aparece en el capítulo tercero, aquí tratamos la deducción a la ecuación de Smoluchowski [1], [18]; así como su aplicación a los problemas de una partícula y sistemas diluidos.

En el capítulo cuarto se presenta una descripción general del sistema estudiado, se dan los potenciales de interacción [13], la función de densidad de probabilidad [1], [17] y los parámetros de orden [10], [9]. También se presenta el método de cálculo para la autodifusión orientacional a tiempos cortos y el autofactor de estructura estático reportado previamente en las siguientes referencias [12], [15], [19].



En el capítulo quinto presentamos los resultados obtenidos tanto para la transición de fase Isótropa-Nemática (I-N), como para la pre-transición, del coloide dipolar mediante el análisis de las curvas de la función de densidad de probabilidad *pdf*, del autofactor de estructura orientacional y de la autodifusión orientacional. Aquí se muestra lo más relevante obtenido en la realización de este trabajo de tesis, además se hace énfasis en la congruencia con los resultados obtenidos en trabajos previos, con los reportados en el presente trabajo [12], [16].



Capítulo 1

Sistemas Coloidales

Sistemas coloidales de partículas de oro ya eran conocidos hace muchos siglos, y su naturaleza definida como “oro finamente dividido inmerso en un fluido”, fue reconocida en 1774 por Juncher y Macquer. El año 1861 marca el inicio de una investigación sistemática sobre los sistemas coloidales debido a las publicaciones de Thomas Graham. Graham hace una distinción entre dos tipos de soluciones, en el primer tipo la especie disuelta en ella es capaz de difundirse a través de una membrana, mientras en el segundo no se observa ninguna difusión. Graham nombro a este último tipo de soluciones “coloides”, los coloides no se difunden a través de una membrana, simplemente porque las especies disueltas son mucho mas grandes que los poros de la membrana [1].

Los coloides son pequeñas partículas sólidas dispersas en otros fluidos. El diámetro de las partículas coloidales se encuentra típicamente entre $1nm$ y $1\mu m$. Los coloides se ven en la vida cotidiana. La leche por ejemplo es una solución coloidal con partículas nutritivas (hechas de grasa y proteínas) de aproximadamente 0,1 micras dispersas en agua. Las suspensiones coloidales hechas de partículas sólidas son fluidas y por lo general pueden fluir si la concentración de partículas es baja, pero se convierten en sólidas y dejan de fluir cuando la concentración de partículas se hace mayor. Por ejemplo, el color del agua es un fluido cuando se disuelve en agua, pero se convierte en sólido, ya que se seca. El estado líquido de una suspensión se llama sol, y el estado sólido se denomina gel (ver figura 2.1).

La solidificación de coloides generalmente se produce por agregación de partículas al azar, si está se realizan cuidadosamente para tener el mismo tamaño y forma en las partículas, estas pueden formar una estructura regular, muy similar a la red cristalina atómica usual. Tales cristales muestran una fuerte difracción de la luz de la misma manera como la difracción de rayos X en cristales atómicos. Dado que las constantes de red de cristales coloidales son del orden de 0,5 [m], la difracción es vista como un color iridiscente dispersada por estos cristales [2].

Hay una amplia variedad de partículas coloidales, de diversas formas como esferas, varilla, o partículas similares a placas, las cuales poseen propiedades de superficie que



se utilizan en la vida diaria, así como en aplicaciones industriales. Nuestro interés en el estudio de coloides es debido a las dispersiones de coloides multipolares, un ejemplo de materia blanda, cuya estructura y propiedades se cambian fácilmente ya sea por la temperatura, composición, flujos y campos externos, en analogía con lo que sucede a cristales líquidos nemáticos [2], [3].

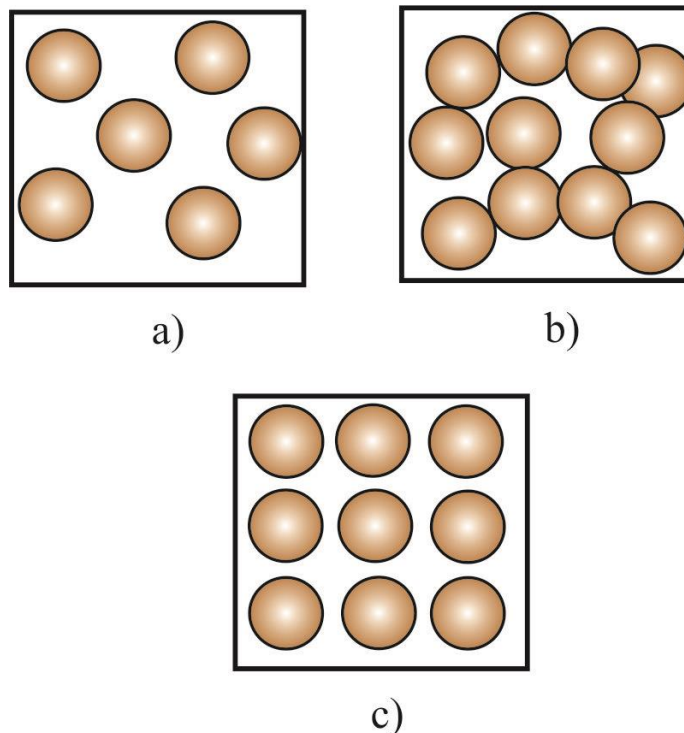


Figura 1.1: Diversas fases para un coloide esférico a)Sol, b)Gel, c)Cristal.

1.1. Movimiento browniano

Las partículas pequeñas (cuyo tamaño es de menos de $1 \mu m$) en suspensión en un fluido se someten a movimientos irregulares al azar: por ejemplo partículas esféricas cambian su posición al azar como en la figura 1.2, y partículas en forma de varilla cambian su posición y orientación al azar como en la figura 1.2. Tal movimiento es llamado movimiento browniano [2].

El movimiento browniano, es el movimiento perpetuo y aparentemente aleatorio de las partículas suspendidas en un fluido (líquido o gas), este fenómeno fue observado por primera vez de forma sistemática por el botánico escocés Robert Brown en 1827. Brown utilizó un microscopio simple para estudiar la acción de las partículas de polen sumergidas en agua, “observó que muchas de estas partículas, presentaban un muy evidente movimiento en zigzag”. El tamaño de estas partículas era de aproximadamente $5 \mu m$ y al inicio lo asocio con el comportamiento que se puede esperar para pequeños

CAPÍTULO 1. SISTEMAS COLOIDALES

1.1. MOVIMIENTO BROWNIANO

organismos, que en analogía con las bacterias o los espermatozoides, se mueven en el agua sin ningún tipo de ayuda externa. Sin embargo, también observó el mismo tipo de movimiento en polvos otros materiales, tales como madera y níquel, suspendidas en agua, descubriendo así que también partículas inorgánicas, si son lo suficientemente pequeñas, exhiben movimientos erráticos cuando se dispersan en agua [4], [6].

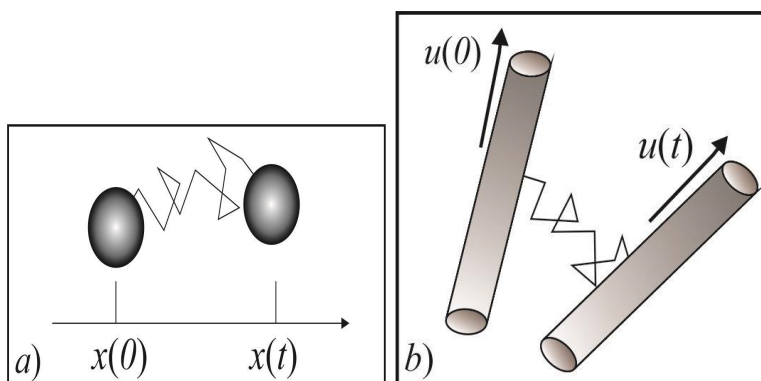


Figura 1.2: a) Movimiento Browniano de una partícula esférica. b) Movimiento Browniano de una partícula en forma de varilla.

Como explico por primera vez Einstein en 1905, el movimiento browniano de una partícula suspendida en un fluido es una consecuencia del movimiento térmico de las moléculas circundantes del fluido. De acuerdo con la mecánica estadística, cualquier partícula de masa m , colocado en un ambiente a la temperatura T , se mueve al azar con una velocidad del orden de $\sqrt{k_B T/m}$. Para una partícula macroscópica, que tiene un tamaño de 1cm y masa de 1g , esta velocidad es del orden de 1nm/s , y es apenas perceptible. Por otro lado, para una partícula coloidal que tiene $1\mu\text{m}$ de tamaño y masa de 10^{-12}g , la velocidad se convierte en alrededor de 1mm/s y puede ser observable mediante microscopía. Las partículas que se someten a este tipo de movimiento browniano se llaman partículas brownianas y la teoría del movimiento browniano planteada por Einstein predice que [2]

$$\langle [\Delta x(t)]^2 \rangle \equiv \langle (x(t) - (x(0)))^2 \rangle = 2Dt \quad (1.1)$$

donde $\langle [\Delta x(t)]^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio de una partícula browniana libre en una dimensión durante el tiempo t , y D es la constante de difusión definida como $D = k_B T \gamma$; donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, y $\gamma = 6\pi\eta R$ es el coeficiente de fricción de Stokes para una esfera con radio R . Aquí η es la viscosidad del fluido. M. von Smoluchowski también derivó la expresión para el desplazamiento cuadrático medio independientemente de Einstein, en 1906, con un resultado que difiere de la ecuación 1.1 por un factor de aproximadamente 2.

En 1908, Paul Langevin introduce una fuerza estocástica y deriva esta misma ecuación a partir de la segunda ley de Newton. El enfoque de Langevin es mucho más intuitivo que el enfoque de Einstein, y la ecuación de Langevin ha encontrado amplias aplicaciones en la física estocástica [4]



$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -\frac{\gamma}{M}\vec{r} + q\xi(t) \quad (1.2)$$

donde $-\gamma r$ es un rozamiento viscoso y $\xi(t)$ es una fuerza estocástica de propiedades estadísticas **i)** $\langle \xi \rangle = 0$, **ii)** $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t - t')$, y $q^2 = 2\gamma k_B T$.

1.2. Escalas de tiempo

Se sabe que la relajación en fluidos es del orden de $10^{-14}s$, mientras que para una partícula Browniana estos tiempos son de por lo menos de $10^{-9}s$. Esta separación en los períodos de tiempo son consecuencia de la masa relativamente mucho más grande de la partícula Brownian en comparación a una partícula del diluyente [1].

Para analizar la interacción de las partículas brownianas con el solvente consideremos $\tau_B = M/\gamma = 10^{-9}s$, el tiempo de relajación de una partícula de masa M , a escalas de tiempos cortos, para $t \ll \tau_B$, se espera que la dinámica de la partícula browniana sea dominada por su inercia y su trayectoria no se considera totalmente al azar. Esto se denomina “movimiento browniano balístico” para distinguirse del “movimiento browniano difusivo” común, aquí es posible considerar a la escala de tiempos de Fokker-Planck τ_{FP} , donde solo las coordenadas de momentos y las coordenadas de posición del solvente se han relajado al equilibrio térmico, de manera que para trabajar en esta escala se deben considerar a las coordenadas de posición y orientación; así como los del momentos traslacional y rotacional de las partículas Brownianas [4].

Puesto que la teoría del movimiento browniano, sólo es aplicable a escalas de tiempo largos, a escalas de tiempo mayores a τ_B se encuentra el régimen difusivo y la interacción hidrodinámica, donde son validas las descripciones brownianas y la ecuación de Smoluchowski de la que hablaremos más adelante. En la escala de tiempo difusiva τ_D , las coordenadas del momento traslacional y rotacional ya se han relajado debido al baño térmico del solvente, de forma que una descripción estadística sólo requiere de coordenadas de posición y orientación de las partículas. Pasado el tiempo difusivo la interacción del solvente con las macropartículas da origen a las interacciones hidrodinámicas, en la esta escala de tiempo τ_{HI} , la influencia indirecta de una partícula coloidal en movimiento sobre las otras se da a través del fluido circundante [12].

De manera que podemos que las escalas de tiempo para partículas brownianas estado de la siguiente forma

$$\tau_s \ll \tau_{FP} \ll \tau_B = \frac{M}{\gamma} \ll \tau_D \ll \tau_{HI} \quad (1.3)$$

donde $\tau_s = 10^{-14}$ corresponde al tiempo del solvente, mientras $\tau_B = \frac{M}{\gamma}$ es el tiempo browniano. Nosotros prácticos trabajaremos en la escala difusiva menor al tiempo browniano, cuando sólo se consideran las posiciones y orientaciones de las partículas.



1.3. Fuerzas intermoleculares

Hasta el día de hoy se ha establecido que hay cuatro fuerzas distintas que rigen las diversas interacciones en la naturaleza. Dos de estos son la interacción nuclear fuerte y la interacción nuclear débil las cuales actúan entre neutrones, protones, electrones y otras partículas elementales y cuyo radio de acción es de menos de $10^{-5}nm$. Las otras dos fuerzas son la electromagnética y la gravitacional, las cuales actúan entre átomos y moléculas (así como entre partículas elementales). Su rango de acción incluye desde el nivel subatómico, hasta distancias casi infinitas y son quienes gobiernan el comportamiento de cosas que vemos todos los días. Por ejemplo, la fuerza electromagnética, fuente todas las interacciones intermoleculares, no sólo determina las propiedades de sólidos, líquidos y gases, además del comportamiento de las partículas dentro de una solución, sino hasta reacciones químicas o la organización de estructuras biológicas.

Las fuerzas intermoleculares pueden ser clasificadas en tres categorías. En primer lugar, están las de naturaleza puramente electrostática, derivadas de la fuerza de Coulomb entre cargas; las interacciones entre cargas, dipolos permanentes, cuadrupolos, etc., entran dentro de esta categoría. En segundo lugar, hay fuerzas de polarización que se derivan de los momentos dipolares inducidos en los átomos y moléculas de los campos eléctricos de las cargas cercanas y dipolos permanentes, todas las interacciones en un medio disolvente implican efectos de polarización. En tercer lugar, hay fuerzas que son de naturaleza cuántica, estas fuerzas dan lugar a enlaces covalentes o enlaces químicos (incluyendo las interacciones de transferencia de carga) y las interacciones estéricas las cuales se encargan de equilibrar a las fuerzas atractivas a distancias muy cortas [7].

A continuación vamos a considerar brevemente las formas más importantes de interacción molecular [8]

Interacción electrostática

Para un sistema de cargas a una gran distancia, el campo eléctrico alrededor del sistema puede ser expandido en una serie de multipolos. La interacción entre cargas nos lleva a una expresión similar a la interacción gravitatoria, la fuerza varía inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre las cargas. Cuya única diferencia es que debemos considerar el sentido de estas fuerzas difiere, en el caso de las masas estas siempre se atraen, pero en el caso de las cargas eléctricas nos encontramos con la necesidad de distinguir dos tipos, positivas y negativas, de manera que las cargas que pertenecen a un grupo se repelen pero si son de distinto grupo se atraen. De manera que la expresión matemática para esta interacción es

$$\vec{F} = K \frac{q_1 q_2}{r^2} \hat{r} \quad (1.4)$$

donde q_1 y q_2 , son las cargas presentes en la interacción; r^2 es la norma del vector separación entre las dos cargas y K la constante de Coulomb, que en el vacío toma el valor $K_0 = 9 \times 10^9 Nm^2/C^2$.



Fuerza de dispersión de London

Esta es también la interacción dipolo-dipolo, pero oscilante, es decir con dipolos no permanentes. Es un efecto puramente de la mecánica cuántica debido al movimiento oscilatorio de los electrones en el estado fundamental. Se describe por la fórmula de London (donde ν es la frecuencia considerando un solo oscilador)

$$U_{1,2} = -\frac{3(h\nu)\alpha^2}{4r^6} \quad (1.5)$$

Interacción estérica y potencial intermolecular

Podemos considerar a la fuerza estérica como aquellas donde átomos o moléculas no pueden ser penetrables por otros átomos o moléculas, es de hecho un efecto de la mecánica cuántica en relación con el principio de Pauli. Para moléculas esféricas, se usa para modelar el potencial de Lennard-Jones, el que representa la interacción entre dos partículas, sujetas a dos fuerzas distintas en el límite de una gran separación y de una pequeña separación: una fuerza atractiva que actúa a grandes distancias y una fuerza repulsiva actuando a pequeñas distancias

Puentes de hidrógeno

Este vínculo ya sea intra- o intermolecular surge entre átomos fuertemente electro-negativos; tales como oxígeno o nitrógeno, cloro y flúor. Estos átomos pueden estar unidos por un mediador, un protón que no sólo forma parcialmente un enlace covalente con uno de tales átomos, sino también interactúa fuertemente con el otro átomo electronegativo. En esta situación, una interacción electrostática desempeña el papel dominante pero con alguna mezcla del enlace covalente. Hasta cierto punto, un protón tiene orbital común para los dos átomos conectados. Un ejemplo bien conocido es el agua, donde los átomos de oxígeno forman una red utilizando a los átomos de hidrógeno como puentes entre ellos. La energía típica del enlace de hidrógeno es bastante alta del orden de entre $10 - 50 kJ/M$, es decir, desde $0,1 - 0,5 eV/mol$.

Interacciones hidrófilas e hidrófobas

Estas interacciones, aunque muy importantes, no son tan fundamentales como las anteriores. Están relacionadas con la afinidad al agua. Las interacciones hidrófilas incluyen la misma electrostática, estérica y las interacciones de los enlaces de hidrógeno y todas ellas son, en términos generales, de tipo electromagnéticas. Las interacciones hidrófobas son un efecto de la entropía y no hay ninguna fuerza de repulsión especial. Por ejemplo, aceite y agua son inmiscibles. Simplemente porque las moléculas de agua se sienten más cómodas entre los mismos vecinos, con los que forman una red de enlaces de hidrógeno, de manera que si una molécula de aceite con la cola larga de hidrocarburos se incorporaron en el agua, destruiría la red formada y reduciría la entropía de la mezcla.

Capítulo 2

Cristales Líquidos

Georges Friedel, un famoso cristalógrafo francés de principios del siglo XX, fue el primero en sugerir que los cristales líquidos son estados de la materia en un estado intermedio entre los líquidos isotrópicos y cristales. Antes de Friedel, sin embargo; varios científicos de los siglos XIX y principios del siglo XX, habían observado cristales líquidos sin comprender que se trataban de nuevos estados de la materia, separados del estado líquido y del estado sólido cristalino por fronteras nítidas denominadas (transiciones de fase). Friedel tomó este paso decisivo y describió su descubrimiento en el ahora famoso tratado titulado *Mesomorphic States of Matter*, publicado en *Annales de Physique* en 1922. En su tratado de 1922, Friedel ya advierte la existencia de estados mesomórficos, en plural, ya sabía que al menos dos estructuras podrían combinar la naturaleza de cristal anisótropo con la fluidez. Ya que Friedel sabía muy bien que la misma sustancia podría mostrar diferentes estructuras cristalinas dependiendo de la temperatura o la presión. La razón por la que estudiamos en este capítulo a los cristales líquidos, es debido a que los coloides dipolares sobre los que basamos esta tesis, se estudian mediante la combinación de las ideas acerca de cristales líquidos, con la teoría coloidal [20], [3].

2.1. Definición de un cristal líquido

Los estados condensados de la materia se suelen clasificar en dos: el estado cristalino, donde las moléculas se encuentran ordenadas, y el estado líquido, donde las moléculas se encuentran desordenadas. Pero para ciertos materiales, donde las moléculas forman un estado semi-ordenada (entre un cristal y un líquido), además de mostrar propiedades simétricas y mecánicas intermedias también entre un sólido cristalino y un líquido isotrópico se llaman cristales líquidos [2], [10].

2.2. Clasificación de los cristales líquidos

Como ya dijimos anteriormente la principal diferencia entre un líquido y un cristal es que las moléculas en un cristal se encuentran ordenadas, mientras que en un líquido



no lo están. De manera que el orden existente en un cristal suele ser tanto posicional, como orientación, es decir, las moléculas están limitadas tanto para ocupar “sitios señalados en un enrejado y orientaciones moleculares específicas”. Contrariamente a esto, las moléculas en un líquidos se distribuyen al azar por todo el recipiente de la muestra sin orientaciones o posiciones definidas [21]. Un cristal líquido por ejemplo va a mostrar orden orientacional, sin embargo su orden posicional va a estar más bien limitado, sino es que ausente. Dependiendo del grado de orden posicional, surgen diferentes fases para un cristal líquido(ver ejemplo en la figura 2.1) [21]

Fase nemática: No posee ningún orden posicional, sólo orientacional.

Fase esméctica: Un orden posicional dimensional (orden posicional parcial).

Fase columnar: Dos ordenes posicionales dimensionales.

Además, los cristales líquidos también se clasifican en:

Termotrópicos: Cristales que tienen moléculas orgánicas pequeñas, por lo general similares a una varilla o en forma de disco, que muestran mesofases como una función de la temperatura.

Liotrópicos: Estos contienen mezclas de moléculas orgánicas que muestran mesofases debido a la concentración.

2.3. Cristales líquidos coloidales

El descubrimiento del virus del tabaco y el virus del tomate por Stanley(Kay, 1986) proporciona un ejemplo excelente de un cristales coloidal monodisperso, ya que el virus del mosaico del tabaco (ver figura 2.2) dentro de una suspensión acuosa, con una concentración lo suficientemente alta, puede tener una fase nemática, siempre que el pH se mantenga entre 7 y 8. En estas condiciones, el virus tiene la apariencia de cilindros monodispersos rígidos (de 3000 de un largo y 180 de diámetro), con carga negativa. Estas observaciones experimentales confirmaron la predicción teórica hecha por Onsager, acerca del comportamiento de un sistema de cilindros rígidos alargados que interactúan debido a fuerzas estéricas. En este caso, el único parámetro relevante es la entropía, lo que aumenta en la fase nemática con respecto al líquido isotrópico.

Este resultado es, a primera vista desconcertante, ya que la fase nemática parece más ordenada que la isotrópico. La solución a esta paradoja radica en la distinción entre la entropía de translación y la entropía de orientación. Es decir, si la entropía de orientación disminuye en la fase nemática, está es compensada por la ganancia en la entropía de translación debido a la reducción en el volumen excluido. Recientes simulaciones numéricas muestran que otras fases están presentes también en los sistemas de esfero cilindros alargadas duros a alta concentración, estos pueden presentar fase columnar, u orden cristalina esméctica [20].

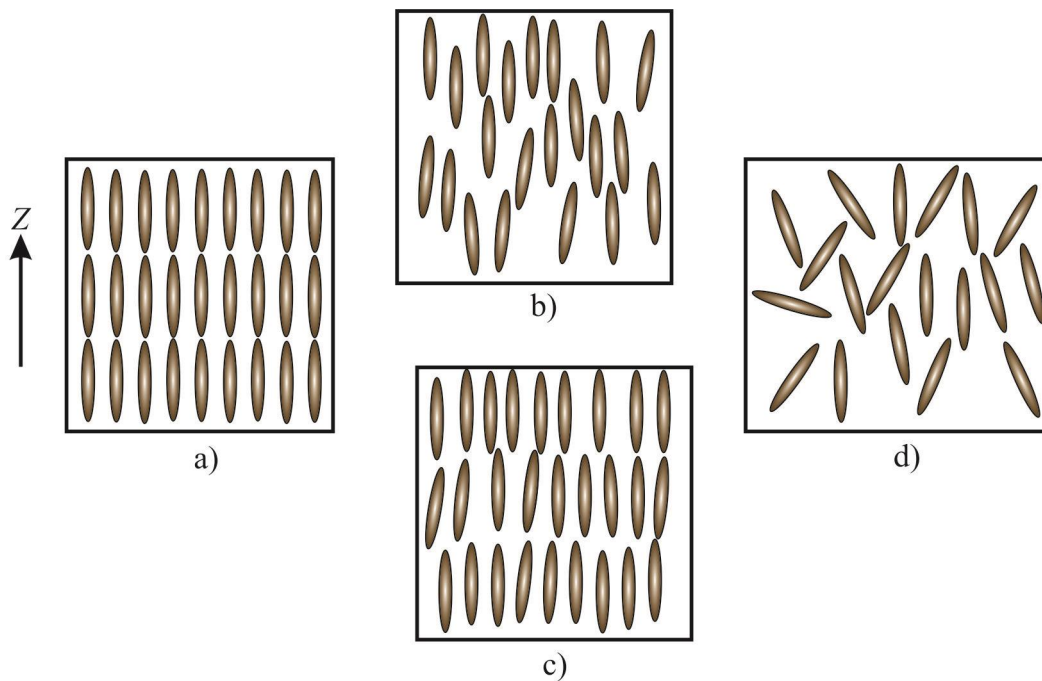


Figura 2.1: Esquema de varias fases de un material hecho de moléculas en forma de varilla a) Cristal, b) Fase Nemática en un cristal líquido, c) Esméctica en un cristal líquido, d) Líquido isotrópico.

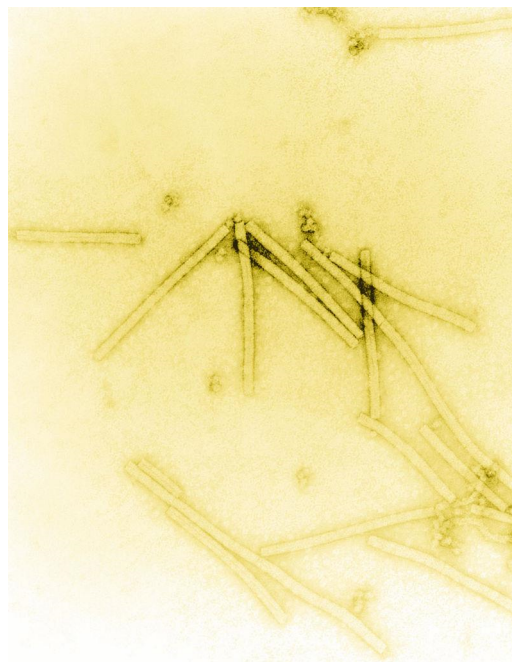


Figura 2.2: Micrografía electrónica de partículas del *VMT* teñidas para mejorar su visibilidad



2.4. Parámetros de orden

Una de las características fundamentales de un cristal líquido es la presencia de orden orientacional de largo alcance, mientras que el orden posicional está más bien limitado, como en el caso de la fase esméctica o completamente ausente en el caso de la fase nemática. De manera que una fase difiere de otra con respecto a su simetría.

La transición entre fases diferentes corresponde a la ruptura de alguna simetría y se puede describir en términos de un parámetro de orden. El cuál representa la medida en que la configuración de las moléculas de una fase menos simétrica (más ordenada), a una más simétrica (menos ordenada). En general un parámetro de orden que describe una transición de fase debe cumplir con los siguientes requisitos:

- i) Si $Q = 0$, la fase es más simétrica y por lo tanto menos ordenada
- ii) Si $Q \neq 0$, la fase es menos simétrica y por lo tanto más ordenada

De esta forma, estos requisitos no definen a un parámetro de orden de una manera única. A pesar de esta arbitrariedad, en muchos casos, la elección se realiza de manera bastante natural, como en el caso de la transición de fase de líquido a vapor, en este caso el parámetro de orden es la diferencia de densidad entre las fases de líquido y vapor, y es un escalar. En el caso de las transiciones ferromagnéticas sin fuerzas anisotrópicas, por ejemplo, el parámetro de orden es la magnetización, representada por un vector con tres componentes. Mientras que en casos más complicados la elección de los parámetros de orden requiere algunas consideraciones más cuidadosas [9], [10].

2.5. Transición de fase Isotrópica-Nemática (I-N)

La más simple de las mesofases orientacionales ordenadas es la nemática uniaxial, esta fase aparece por lo general directamente debajo del estado: líquido isotrópico y muestra la fluidez de como un líquido simple, así con viscosidades macroscópicas del orden de 1 tanto para cristales líquidos termotrópicos, como liotrópicos. Aquí las moléculas conservan el orden de orientación, pero no existe un orden posicional en su arreglo. El cristal líquido nemático es un fluido anisótropo: fluye cuando se inclina el recipiente, pero es anisotrópico y muestra birrefringencia (doble índice de refracción).

En una fase nemática ordinaria, todas las moléculas tienden a tener la misma dirección, mientras sus centros de masa se distribuyen al azar, como en un líquido ordinario. Por lo tanto, el orden es meramente orientativo. En ausencia de paredes y limitaciones externas, todas las moléculas tienen en equilibrio la misma orientación promedio, sea cual sea el tamaño de la muestra, es decir, muestra un comportamiento colectivo. En la dirección del llamado vector unitario, \hat{n} , paralelo a la dirección media de la alineación molecular, con la suposición implícita de que las moléculas son libres de girar alrededor de su eje. Dicha fase es por lo tanto es ópticamente uniaxial, con los ejes ópticos para-



ellos al director \hat{n} . Por último, \hat{n} y $-\hat{n}$ son equivalentes ya que nada se cambia girando la molécula al revés en un nemático ordinaria (sin ferroelectricidad).

2.6. Teoría de Landau de-Gennes para la transición de fase Isotrópica-Nemática ($I - N$)

La teoría de Landau-de Gennes es una de las más importantes herramientas para describir transiciones de fase nemática, esto debido a su sencillez y capacidad de capturar los elementos más importantes de una transición de fase. Desarrollada por de Gennes en 1969, esta teoría toma los ingredientes esenciales de la descripción hecha por Landau en 1937 y la extendió para ser aplicado a las transiciones de fase de cristales líquidos, incorporando el tensor parámetro de orden en la teoría; permitiendo un cambio discontinuo en el parámetro de orden cuando se alcanza la temperatura de transición [10].

La teoría propone que las propiedades de equilibrio del sistema pueden ser calculados por función, dependiente del parámetro de orden. Esta función es una generalización de la energía libre de Gibbs dada como

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

donde H es el campo aplicado, g_i la densidad de energía libre en la fase isotrópica y χ es la susceptibilidad magnética anisótropa debido a la presencia del campo H . Además A , B y C son en general funciones del estado de equilibrio, que pueden ser obtenidas del mínimo de la energía libre, es decir, tomamos g y derivamos con respecto a Q manteniendo a P y T constantes. Esta teoría se puede aplicar a cualquier sistema caracterizado por un parámetro de orden Q , el cual sea tal $Q = 0$ en una fase desordenada y $Q \neq 0$ en una fase ordenada [12].

La importancia de esta teoría en nuestro estudio es debido a que buscamos estudiar las consecuencias física de ella cuando aplicamos un campo externo al sistema coloidal estudiado. Puesto que como ya hemos comentado anteriormente es relevante la habilidad que muestra un cristal líquido en respuesta a un campo aplicado, además de las múltiples propiedades que este desarrolla.

Capítulo 3

Ecuación de Smoluchowski

Puesto que lo que buscamos es determinar el momento en que ocurre la transición de fase Isotrópica- Nemática en un coloide dipolar, primero es necesario determinar la función de densidad de probabilidad pdf orientacional para un cuerpo, la cual puede encontrarse a partir de la ecuación de Smoluchowski.

La ecuación Smoluchowski es una ecuación de movimiento para la pdf de un conjunto de coordenadas de partículas brownianas (por ejemplo un sistema coloidal) y se aplica en la escala de tiempo browniano (o régimen difusivo) [1]. Debe su nombre al físico polaco *Marian Smoluchowski*, y esta derivada de sus teorías acerca del Movimiento Browniano, planteadas a la par de Einstein en 1906.

La importancia del enfoque propuesto por Smoluchowski en esta ecuación, consiste en la sustitución de un problema dinámico sumamente difícil (una partícula Browniano en un gas o líquido), por un proceso estocástico relativamente simple. De esta manera Smoluchowski comenzó a escribir un nuevo capítulo de la Física Estadística, que en nuestros días se conoce con el nombre de procesos estocásticos [11], dado que la ecuación de Smoluchowski describe la dinámica de los fenómenos colectivos derivados de la interacción, tanto en equilibrio, como fuera de equilibrio, es fundamental en el estudio de la ciencia de coloides [17].

En el presente capítulo estudiaremos la deducción de la ecuación de Smoluchowski, así como la forma que adopta para el caso de una partícula y sistemas coloidales diluidos; ambos casos bajo la influencia de un campo externo; el estudio de estos casos es de interés para describir la orientación a un sistema coloidal dipolar.



3.1. Deducción de la ecuación de Smoluchowski

Las partículas coloidales anisótropas, por su naturaleza y forma de interacción, muestran dos tipos de Movimiento Browniano: el traslacional y el rotacional. El primero es un movimiento aleatorio de su centro de masa, descrito por el vector de posición $\mathbf{r} \in \mathfrak{R}^3$, y el segundo un movimiento aleatorio descrito por un vector unitario, $\hat{u} \in \mathfrak{R}^2$, que es paralelo al eje de la partícula [12]. Se puede obtener la ecuación de Smoluchowski tanto para posiciones, como para orientaciones, como veremos en esta sección.

Para deducir la ecuación de Smoluchowski consideramos un sistema coloidal formado por N partículas esféricas contenidas en un recipiente de volumen V . El estado de las N partículas puede describirse usando velocidades de traslación y rotación dadas como $v^N = (v_1, \dots, v_N)$ y $\Omega^N = (\Omega_1, \dots, \Omega_N)$ respectivamente. De manera similar la posición de los centros de masa y sus orientaciones pueden ser representadas con $r^N = (r_1, \dots, r_N)$ y $\hat{u}^N = (\hat{u}_1, \dots, \hat{u}_N)$, donde (r^N) y (\hat{u}^N) son puntos en el espacio fase.

La ecuación de Smoluchowski para las N partículas esféricas se obtiene de la ecuación de continuidad para los movimientos rotacional y traslacional en el espacio fase, la cual se escribe como

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_j^N \nabla_j \cdot [v_j P] + \hat{R}_j \cdot [\Omega_j P] \quad (3.1)$$

donde P representa a la *pdf* de sistema, mientras $v_j = \partial r_j / \partial t$ y $\Omega_j = \hat{u}_j \times \partial \hat{u}_j / \partial t$, corresponden a la velocidad traslacional y rotacional angular de la partícula j , respectivamente. En cuanto a ∇_j es operador gradiente con respecto al vector de posición r_j y \hat{R}_j , es el operador de rotaciones definido como

$$\hat{R}_j(\dots) \equiv \hat{u}_j \times \nabla \hat{u}_j(\dots) \quad (3.2)$$

en la ecuación anterior $\nabla \hat{u}_j$ es el vector gradiente con respecto a la orientación \hat{u}_j correspondiente a la partícula j .

En la escala de tiempo browniana, las coordenadas de los momentos traslacional y angular se han relajado al equilibrio térmico, debido al baño térmico formado por las moléculas del solvente, de tal modo que las fuerzas y las torcas sobre cada partícula browniana son cero, $\sum_j \vec{F}_j = 0$ y $\sum_j \vec{\tau} = 0$. Bajo estas condiciones, dado que las velocidades traslacionales y rotacionales ya se han relajado, se pueden expresar en función de posiciones y orientaciones, y al sustituir éstas en la expresión 3.1, obtenemos la forma general de la ecuación de Smoluchowski en el equilibrio para partículas brownianas, sin interacciones hidrodinámicas y bajo la presencia de un campo externo

$$\frac{\partial}{\partial t} P(r^N, \hat{u}^N; t) = O_S P(r^N, \hat{u}^N; t) = 0 \quad (3.3)$$



CAPÍTULO 3. ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

3.1. DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

donde O_S es el operador de Smoluchowski, definido de la siguiente manera

$$O_S(r^N, \hat{u}^N) = \sum_{j=1}^N \{D_t^0 \nabla_j \cdot [\nabla_j + \beta \nabla_j \Phi(r^N, \hat{u}^N)] + D_{Rot}^0 \hat{R}_j \cdot [\beta \hat{R}_j \Phi(r^N, \hat{u}^N)]\} \quad (3.4)$$

en la ecuación anterior tenemos que $\beta = 1/k_B T$ es la energía térmica, con k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura, además $D_t^0 = k_B T / \gamma_t^0$ y $D_{Rot}^0 = k_B T / \gamma_{Rot}^0$, son los coeficientes de difusión y rotación, respectivamente, para una partícula libre inmersa en un solvente, mientras γ_t^0 y γ_{Rot}^0 son los coeficientes de fricción traslacional y rotacional correspondientes. En cuanto a $\Phi(r^N, \hat{u}^N)$ es la energía potencial total del sistema debida al potencial de interacción entre partículas $\phi_{MP}(r^N, \hat{u}^N)$ y al potencial debido al campo aplicado $\phi_{ext}(\hat{u})$.

La ecuación de equilibrio para la función de densidad de probabilidad *pdf* se obtiene de integrar la ecuación 3.3 sobre todas las posiciones y las $(N - 1)$ orientaciones de las partículas, obteniendo

$$0 = D_{Rot}^0 \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1) + D_{Rot}^0 \beta \hat{R}_1 \cdot \int dr_1 \cdots \int dr_N \oint d\hat{u}_2 \cdots \oint d\hat{u}_N \times [\hat{R}_1 \Phi(r^N, \hat{u}^N)] P(r^N, \hat{u}^N) \quad (3.5)$$

aquí consideramos que la energía potencial de interacción es aditiva a pares, es decir, esta dada de la manera siguiente

$$\Phi_{Int}(r^N, \hat{u}^N) = \sum_{1=i<j}^N \phi_{int}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \quad (3.6)$$

mientras la energía potencial para las N partículas debido a un campo externo es

$$\Phi_{ext}(\hat{u}^N) = \sum_{l=1}^N \phi_{ext}(\hat{u}_l) \quad (3.7)$$

de manera que la ecuación 3.5 puede escribirse ahora de la forma

$$0 = D_{Rot}^0 \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1) + (N - 1) D_{Rot}^0 \beta \hat{L}_1 \cdot \int dr_1 \int dr_2 \oint d\hat{u}_2 \times [\hat{R}_1 (\phi_{int}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) + \phi_{ext}(\hat{u}_l))] P(r_1, r_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \quad (3.8)$$

donde $\vec{r} = r_1 - r_2$ es la distancia entre las partículas ubicadas en las posiciones r_1 y r_2 , con orientaciones \hat{u}_1 y \hat{u}_2 , respectivamente y $\phi_{int}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)$ es el potencial de interacción entre ellas. Así como ϕ_{ext} es el potencial sobre la l -ésima partícula producido por el campo externo y \hat{R}_1 el operador de rotación que actúa sobre la orientación \hat{u}_1 de la partícula 1.



CAPÍTULO 3. ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

3.2. ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI PARA UNA PARTÍCULA

Para resolver suponemos que el sistema está en equilibrio, por lo que la función de densidad de probabilidad no depende del tiempo y es la función de densidad de probabilidad para dos cuerpos que puede escribirse de la siguiente forma

$$P(r_1, r_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \frac{1}{V^2} g(r_{12}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) P_1(\hat{u}_1) P_1(\hat{u}_2) \quad (3.9)$$

con la $g(r_{12}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)$ como la función de correlación a pares; V , el volumen del sistema y $P_1(\hat{u}_1)$ la función de densidad de probabilidad orientacional para un cuerpo.

Finalmente considerando la aproximación anterior en la expresión 3.8, donde $P_1(\hat{u}_1)$ es la *pdf* orientacional para una sola partícula bajo la influencia de un campo externo, obtenemos que bajo tal consideración, la ecuación de Smoluchowski para un sistema homogéneo formado por N partículas está escrita como

$$0 = D_{Rot}^0 \hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1) - \bar{\rho} D_{Rot}^0 \beta \hat{R}_1 \cdot P_1^0(\hat{u}_1) \oint d\hat{u}_2 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P_1^0(\hat{u}_2) + D_{Rot}^0 \beta \hat{R}_1 \cdot [\hat{R}_1 \phi_{ext}(\hat{u}_1)] P(\hat{u}_1) \quad (3.10)$$

con $\bar{\rho} = N/V$ la densidad de número y $\vec{\tau}$ la torca, dada por la siguiente expresión

$$\vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = - \int d\vec{r} [\hat{R}_1 \phi_{int} + \phi_{DD}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)] g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \quad (3.11)$$

3.2. Ecuación de Smoluchowski para una partícula

En la sección anterior tratamos la manera de deducir la ecuación de Smoluchowski apoyándonos de elementos de la matemática y de la mecánica estadística. En esta sección considerando el caso más sencillo para esta ecuación, cuando una sola partícula se encuentra bajo la influencia de un campo externo, de forma que la expresión 3.10 puede escribirse ahora como

$$\hat{R}_1^2 P(\hat{u}_1) + \beta \hat{R}_1 \cdot [(\hat{R}_1 \phi_{Ext}(\hat{u}_1))] P(\hat{u}_1) \quad (3.12)$$

notamos que en la expresión anterior no aparece el término que indica la interacción entre partículas, por lo tanto la solución a esta, es la función de densidad de probabilidad orientacional para una partícula, dada como

$$P(\hat{u}_1) = C e^{\beta \phi_{ext}(\hat{u}_1)} \quad (3.13)$$

donde C es una constante de normalización cuyo valor se obtiene a partir de la ecuación

$$C = \left[\oint d\hat{u}_1 e^{-\beta \phi_{ext}(\hat{u}_1)} \right]^{-1} \quad (3.14)$$



Como podemos observar en la ecuación 3.12, es de suma importancia conocer la forma que toma el potencial de interacción de la partícula con el campo externo aplicado, para determinar tanto la solución completa, como la forma de la constante C , la forma de estos potenciales será tratado con más detalle en la sección (4.1) del siguiente capítulo.

3.3. Ecuación de Smoluchowski para sistemas diluidos

Podemos resolver la ecuación de Smoluchowski en el equilibrio dada en la expresión 3.10, para un sistema coloidal dipolar diluido. Para modelar utilizamos la aproximación de Boltzmann la cual es lo suficientemente buena cuando tratamos con sistemas diluidos

$$g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = e^{\beta\Phi_{DD}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)} \quad (3.15)$$

De manera que para el caso planteado, la ecuación de Smoluchowski se puede escribir ahora como

$$\hat{R}^2 P(\hat{u}) + \beta \hat{R} \cdot [\hat{R} \phi_{ext}] P(\hat{u}) - \rho \beta \hat{R} P_1^0(\hat{u}) \oint d\hat{u}_2 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P_2^0(\hat{u}) = 0 \quad (3.16)$$

donde observamos que P_1^0 es la solución de la ecuación 3.12, con $\rho = 0$, mientras el tercer término esta asociado con la interacción entre partículas, y donde $\vec{\tau}$ es la torca sobre una partícula dada de la forma

$$\vec{\tau} = - \int d\vec{r} [\hat{R}_1 \Phi_{DD}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)] g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \quad (3.17)$$

haciendo una expansión en serie de Taylor de la exponencial de Boltzmann en la ecuación 3.15 no queda que

$$g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = 1 - \beta \Phi_{DD}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \quad (3.18)$$

entonces podemos reescribir a la torca como

$$\vec{\tau} = - \int d\vec{r} [\hat{R}_1 \Phi_{DD}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)] (1 - \beta \Phi_{DD}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)) \quad (3.19)$$

Para calcular las propiedades estáticas del sistema bajo estudio, recurrimos a la ecuación 3.16, para resolverla necesitamos además de la forma de los potenciales, la solución a la ecuación de Smoluchowski obtenida para una partícula 3.13. Debemos recalcar que puesto que usamos la aproximación de Boltzmann para modelar a nuestro sistema sólo podemos tomar a ρ muy pequeña, es decir consideramos sistemas muy diluidos, cuyo valor en la densidad de número adimensional, trataremos en el capítulo siguiente.

Capítulo 4

Descripción del sistema y propiedades de interés

En este capítulo se describe el modelo utilizado para representar al sistema estudiado, así como también la forma en que se calculan los parámetros de orden orientacionales para este, mediante la función de densidad de probabilidad *pdf*; obtenida como solución de la ecuación de Smoluchowski en el equilibrio. Tratamos también la deducción de propiedades de ordenamiento interesantes, las cuales quedan escritas en términos de los parámetros de orden orientacionales relevantes 2 y 4.

4.1. Potenciales de interacción

Consideramos un sistema coloidal diluido, conformado por N esferas duras, de diámetro σ , con un momento dipolar lineal incrustado en su centro, inmersas dentro de una solución portadora, tal como se muestra en la figura 4.1. Con el fin de estudiar las propiedades de ordenamiento del sistema suponemos que este se encuentra bajo la influencia de un campo externo y por lo tanto la energía potencial del coloide dipolar tiene la forma

$$\Phi(r^N, \hat{u}^N) = \sum_{i \neq j} \phi_{MP}(r_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j) + \sum_l \phi_{Ext}(\hat{u}^l) \quad (4.1)$$

donde $\phi_{MP}(r_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j)$, es el potencial de interacción multipolar a pares (correspondiente al momento dipolar en nuestro caso) y $\phi_{Ext}(\hat{u}_l)$ el potencial de interacción entre el campo externo y la l ésima partícula [14].

4.1.1. Potencial debido al campo

Si aplicamos un campo externo sobre el eje Z , las formas en que puede estar dado para un coloide multipolar son las consideradas en la siguiente ecuación

$$\vec{E}_l = \frac{Z^{l-1}}{(l-1)!} E_0^l \hat{k} \quad (4.2)$$



TÍTULO 4. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA Y PROPIEDADES DE INTERÉS
 4.1. POTENCIALES DE INTERACCIÓN

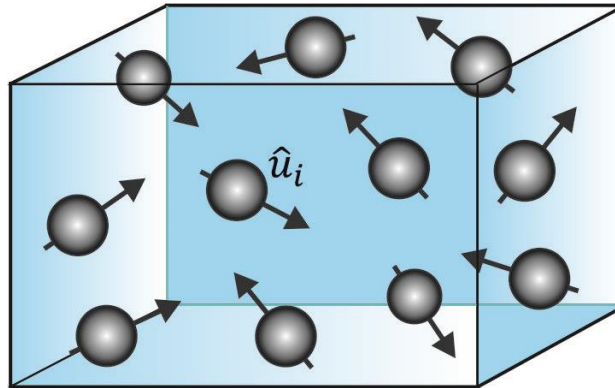


Figura 4.1: Sistema isotrópico y homogéneo, formado por N-partículas interactuantes.

con E_0^l , la intensidad de campo asociada al momento de orden l y \hat{k} , el vector unitario en la dirección k . Para el caso dipolar analizamos dos casos la respuesta del sistema bajo la influencia de un campo externo de la forma $\vec{E} = E_0 \hat{k}$ tanto en dirección positiva como negativa al eje Z , de manera que el potencial externo para el caso del dipolo se encuentra dado como

$$\phi_D = \pm \mu E_0 \cos \theta \quad (4.3)$$

donde μ , es la magnitud del momento dipolar, E_0 representa la magnitud del campo aplicado y θ el ángulo entre el eje Z positivo y el eje del dipolo, como se muestra en la figura 4.2.

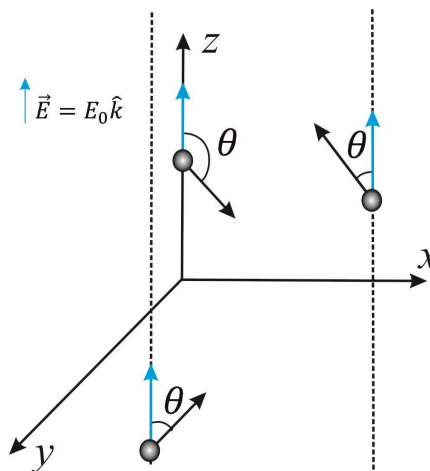


Figura 4.2: Dipolo bajo la influencia de un campo eléctrico, el ángulo θ se mide entre el eje Z positivo y el eje del dipolo.

Las posiciones de equilibrio estable para el potencial cuando $E_0 > 0$ se muestran en la figura 4.3, mientras las que corresponden a $E_0 < 0$ se muestran en la figura 4.4. En estos gráficos podemos observar que la posición de equilibrio; es decir cuando los vectores $\hat{\mu}$ y \hat{k} son paralelos o antiparalelos, según sea el caso, se consigue en $\theta = 0$ para



un campo en dirección positiva a Z y en $\theta = \pi$ para un campo en dirección negativa a Z . Por lo que podemos concluir que para el caso de una partícula y sistemas muy diluidos ($\rho \rightarrow 0$), la orientación más probable se da en la dirección al campo aplicado.

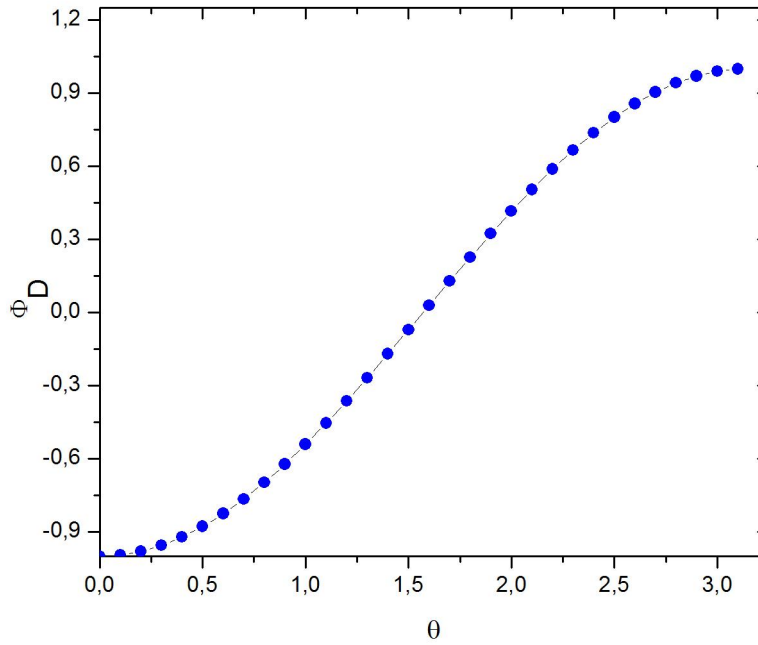


Figura 4.3: Configuración estable para un dipolo en presencia de un campo externo de la forma $\vec{E} = E_0 \hat{k}$, considerando $\mu E_0 = 1$, para un campo en dirección positiva al eje Z .

4.1.2. Potencial de interacción a pares

Para el potencial de interacción a pares consideremos a dos partículas con momento dipolar μ , orientadas en la dirección \hat{u}_1 y \hat{u}_2 , suponemos que sin rotación interna; y en sus estados electrónicos y de vibración base, el potencial a pares sólo depende del vector separación entre partículas $\vec{r} = r_1 - r_2$ y las orientaciones de estas, de manera que el potencial de interacción multipolar a pares en términos de armónicos esféricos se encuentra dado como

$$\phi_{DD}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \sum_{m_1 m_2 m} u^{112}(r) C(112; m_1 m_2 m) Y_{1m_1}^1 Y_{1m_2}^2 Y_{2m}^{*r} \quad (4.4)$$

donde $C(112; m_1 m_2 m)$ es el coeficiente de Clebsch-Gordan; $Y_{1m_1}^1$ y $Y_{1m_2}^2$ son los armónicos esféricos dependientes de la orientación \hat{u}_1, \hat{u}_2 de las partículas; Y_{2m}^{*r} , depende de la orientación del vector \hat{u}_r y $u^{112}(r)$, coeficiente de expansión multipolar para el dipolo viene dada por [13]

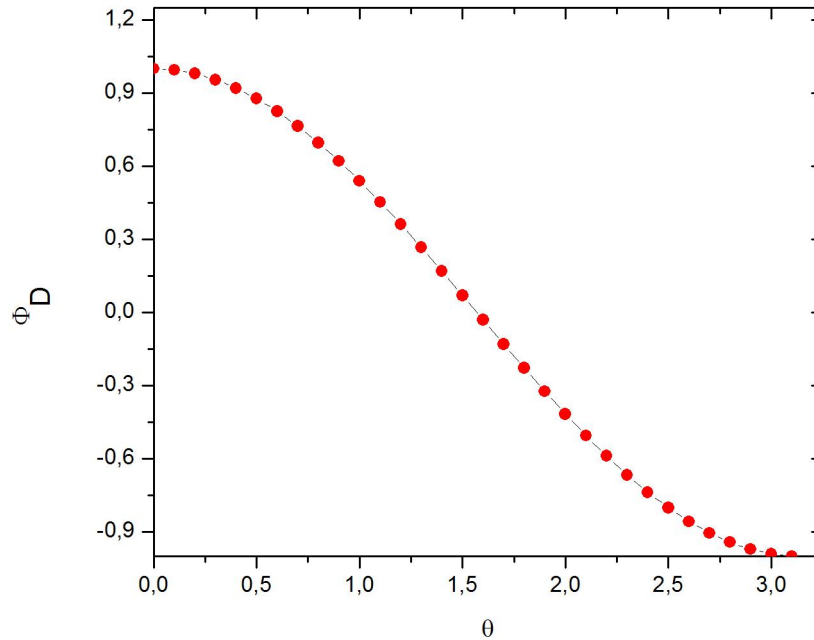


Figura 4.4: Configuración estable para un dipolo en presencia de un campo externo de la forma $\vec{E} = E_0 \hat{k}$, considerando $\mu E_0 = 1$, para un campo en dirección negativa al eje Z .

$$u^{112}(r) = -4\pi \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \frac{\mu^2}{r^3} \quad (4.5)$$

4.2. Función de densidad de probabilidad orientacional

Puesto que no es posible una descripción determinista que implique posiciones y velocidades de las partículas individuales en un sistema coloidal, ya que esto requiere la solución de ecuaciones de Newton para un número muy grande de partículas que interactúan; existe una teoría que puede describir la evolución de un sistema en términos de probabilidades de eventos, la mecánica estadística, en ella las probabilidades se cuantifican mediante la denominada función de densidad de probabilidad o *pdf*.

La función de densidad de probabilidad *pdf* se define como $P(X, t)$, de manera que se dice que $P(X, t)dX$ es la probabilidad, en el tiempo t , en el cual la variable alcanza un valor dentro del intervalo $(X, X + dX)$, con un dX un infinitesimal incremento de X [17].

En nuestro caso la función de densidad de probabilidad orientacional para un sistema



formado por N partículas que interactúan se obtiene cuando resolvemos la ecuación de Smoluchowski planteada en 3.10. En el caso de sistemas coloidales recordamos que es posible expresar a las *pdf* como mediante la expresión dada en 3.9 que dada por la distribución de Boltzmann se escribe

$$P_2^{eq}(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = cP_1^0(\hat{u}_1)P(\hat{u}_2)g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \quad (4.6)$$

con c la constante de normalización en el límite termodinámico

$$c = \frac{1}{V^2}$$

donde V es el volumen del sistema. Y P_1^0 la función de densidad de probabilidad para un cuerpo que calculamos en la sección (3.3) del tercer capítulo, que para la distribución de Boltzmann está dada por

$$P_1^0(\hat{u}_1) = Ce^{-\beta\phi_{ext}(\hat{u}_1)} \quad (4.7)$$

el valor de la constante de normalización C definida en 3.14 es el siguiente

$$C = \frac{1}{4\pi} \frac{E_0^*}{\sinh E_0^*} \quad (4.8)$$

aquí $E_0^* = \beta\mu E_0$ es la intensidad de campo adimensional y donde el valor de la constante no difiere para campos positivos y negativos.

Para el caso de sistemas coloidales diluidos es necesario resolver la ecuación de Smoluchowski 3.16 para sistemas diluidos por lo que planteamos que su solución esta dada como un expansión de polinomios de Legendre de la forma

$$P_1^{eq}(\hat{u}_1) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l p_l(\cos \theta) \quad (4.9)$$

Para evaluar integral que aparece en 3.16 planteamos lo siguiente

$$\rho\beta\hat{R}P_1^0(\hat{u}) \oint d\hat{u}_2 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P_2^0(\hat{u}) = \sum_{l=0}^{\infty} \gamma_l p_l(\cos \theta) \quad (4.10)$$

de manera que queda desarrollada como una expansión de polinomios de Legendre $\langle p_l(\cos \theta) \rangle$, con γ_l de la forma

$$\gamma_l = \beta \int d\hat{u}_1 p_l(\cos \theta) \hat{R}_1 \cdot [P_1^0(\hat{u}_1) \int d\hat{u}_2 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P_1^0(\hat{u}_2)] \quad (4.11)$$

Ya que nuestro estudio se basa en la transición de fase ($I - N$), la función de densidad de probabilidad debe ser invariante ante una rotación alrededor de la dirección del director \hat{n} , es decir, del eje de simetría de la transición, de manera que por esto la *pdf* sólo depende del ángulo θ , medido desde la orientación de la l -ésima partícula al director nemático, en nuestro caso la dirección del campo externo.



4.3. Parámetros de orden orientacionales

Los parámetros de orden construidos en relación a un modelo molecular específico que puede dar una descripción microscópica del sistema, son conocidos como parámetros microscópicos de orden. Por definición estos parámetros de orden pueden contener más información que justamente la simetría de la fase. Los parámetros de orden para diferentes fases se representan en una base adecuada a los requerimientos de esta, y por lo general son de tipo orientacional, posicional o mixtos (orientacionales y posicionales) [10]. Por ejemplo en la fase nemática donde la distribución depende únicamente de las orientaciones, definimos un parámetro de orden orientacionales, mientras que en una fase esméctica donde la distribución depende de orientaciones y posiciones, se define un parámetro de orden mixto.

En nuestro caso al tratarse de una transición de fase nemática, los parámetros de orden que definimos son de tipo orientacional y los obtenemos a partir de la densidad de probabilidad orientacional definida en la expresión 4.6. De manera que la relación establecida entre la *pdf* orientacional y los parámetros de orden se puede escribir de la siguiente forma

$$\alpha_l = \int d\hat{u}_1 p_l(\cos \theta) P_1^{equ}(\hat{u}_1) \quad (4.12)$$

de aquí notamos la relación que se establece entre la α_l de la ecuación 4.9 y el parámetro de orden $\langle p_l \rangle$, es $\alpha_l \equiv \langle p_l \rangle$.

4.4. Autodifusión orientacional a tiempos cortos

Para obtener el coeficiente de autodifusión translacional a tiempos cortos, recurrimos al método anteriormente planteado por [15]. Considerando que la cantidad fundamental para describir el comportamiento de rotación colectiva dependiente del tiempo en un sistema coloidal dipolar es el factor de estructura orientacional dinámico $F(t)$, el cual ha sido medido anteriormente a través de experimentos de dispersión de luz polarizada, tomando como referencia a la geometría VH (V-vertical, H-horizontal), y mediante el arreglo descrito en la 4.5. La expresión matemática para $F(t)^{self}$ esta dada de la siguiente forma

$$F^{self}(t) = \langle (\hat{n}_s \cdot Q(t) \cdot \hat{n}_0)(\hat{n}_s \cdot Q(t=0)^* \cdot \hat{n}_0) \rangle \quad (4.13)$$

donde \hat{n}_0 y \hat{n}_s , son los vectores polarizadores unitarios, definidos por el experimento y que determinan las componentes de la densidad de orientación tensorial dependiente del tiempo $Q(t)$, dada como

$$Q(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \frac{1}{2} [3\hat{u}_l(t)\hat{u}_l(t) - \mathbb{I}] \quad (4.14)$$



Con el fin de describir la evolución temporal de $Q(t)$, suponemos que la dinámica del coloide a escalas de tiempo $t \gg \tau_B$ se describe completamente en términos de la función de distribución $P(r^N, \hat{u}^N; t)$, cuya ecuación de movimiento está dada por la ecuación de Smoluchowski generalizada 3.3. De manera que la solución general para la $Q(t)$ esta dada como

$$Q(t) = e^{t\tilde{O}_S(r^N, \hat{u}^N)}Q(t=0) \quad (4.15)$$

donde $\tilde{O}_S(r^N, \hat{u}^N)$ es el operador adjunto de Smoluchowski, del cual sólo consideramos sólo la parte rotacional definida como

$$\tilde{O}_S(r^N, \hat{u}^N) = \sum_i [\hat{R}_i - \beta \hat{R}_i \Phi(r^N, \hat{u}^N)] \cdot D_{ii}^R(r^N) \cdot \hat{R}_i \quad (4.16)$$

en la expresión anterior $\Phi(r^N, \hat{u}^N)$ corresponde a la energía potencial del sistema; mientras D_{ii}^R es la matriz de autodifusión, donde todas la partículas de la difusión le reflejan a la partícula i -ésima la perturbación que esta produce cuando se desplaza por el solvente, cuya expresión es

$$D_{ii}^R(r^N) = D_{Rot}^0 \mathbb{I} + \sum_{1=i < j}^N (A_s(r_{ij}) \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} + B_s(r_{ij}) [\mathbb{I} - \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}]) \quad (4.17)$$

aquí el primer término corresponde al coeficiente de autodifusión orientacional para una partícula libre, mientras el segundo está formado por las funciones de movilidad dadas en [15], debidas a las interacciones hidrodinámicas, las cuales no consideraremos en nuestro cálculo de la autodifusión.

Para encontrar la autocorrelación dinámica de la densidad de orientación, es decir a $F^{Self}(t)$, definida en la expresión 4.13, ya nuestro interés son sólo los tiempos cortos en la escala de tiempo browniana, hacemos una expansión en serie de Taylor de la densidad de orientación dada en 4.15 hasta el orden lineal t y lo sustituimos en la ecuación 4.13 donde nos queda

$$F^{self}(t) = \langle (\hat{n}_s \cdot Q(0) \cdot \hat{n}_0) (\hat{n}_s \cdot Q^*(0) \cdot \hat{n}_0) \rangle + \langle (\hat{n}_s \cdot \tilde{O}_S Q(0) \cdot \hat{n}_0) (\hat{n}_s \cdot Q^*(0) \cdot \hat{n}_0) \rangle t + O(t^2) \quad (4.18)$$

$$F^{self}(t) = F^{self}(0) + D_{Short}^{self}(Y)t + O(t^2) \quad (4.19)$$

donde el primer término corresponde al autofactor de estructura estático que obtendremos en la siguiente sección, mientras D_{Short}^{self} corresponde al coeficiente de autodifusión a tiempos cortos, el cual notamos es la pendiente a tiempos cortos. Ahora tomamos el término correspondiente a esta,

$$D_{Short}^{self} = \langle (\hat{n}_s \cdot \tilde{O}_S Q(0) \cdot \hat{n}_0) (\hat{n}_s \cdot Q^*(0) \cdot \hat{n}_0) \rangle \quad (4.20)$$



CAPÍTULO 4. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA Y PROPIEDADES DE INTERÉS
4.5. AUTOFACOR DE ESTRUCTURA ORIENTACIONAL ESTÁTICO

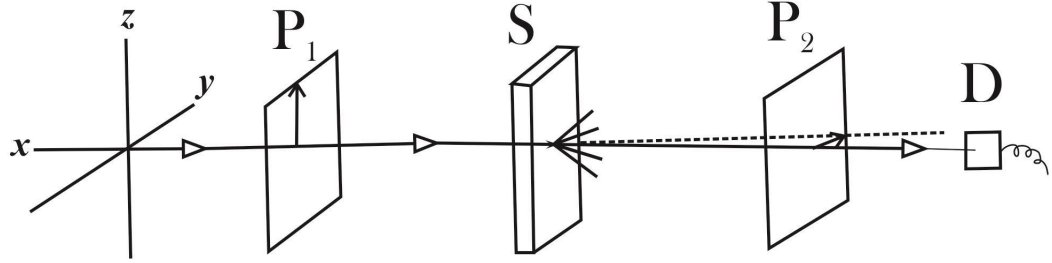


Figura 4.5: Experimento de dispersión de luz polarizada para ángulos pequeños, usado para encontrar a $F(t)$, en el arreglo experimental P_1 y P_2 son polarizadores, S la muestra y D el detector.

Finalmente considerando las ecuaciones 4.16 y 4.17 obtenemos a la autodifusión orientacional a tiempos cortos en términos de los parámetros de orden 2 y 4 tal y como se muestra en la referencia [19]

$$\frac{D_{Short}^{Self}(E_{MP}^*)}{6D_0} = 1 + \frac{5}{14} \langle p_2 \rangle + \frac{8}{7} \langle p_4 \rangle \quad (4.21)$$

4.5. Autofactor de estructura orientacional estático

Para calcular al autofactor de estructura orientacional estático tomamos el primer término de la ecuación 4.18, el cual corresponde a $F^{self}(0)$

$$F^{self}(0) = \langle (\hat{n}_s \cdot Q(0) \cdot \hat{n}_0)(\hat{n}_s \cdot Q^*(0) \cdot \hat{n}_0) \rangle \quad (4.22)$$

Tomamos a la densidad de orientación en $Q(t)$ en $t = 0$ dada como

$$Q(0) = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{2} [3\hat{u}_i \hat{u}_i - \mathbb{I}] \quad (4.23)$$

Sustituyendo este resultado en la expresión 4.22, tenemos finalmente que el autofactor de estructura orientacional estático se escribe también en términos del segundo y cuarto parámetro de orden, dado por la referencia [12].

$$\frac{F^{self}(0)}{9(\frac{\pi}{4})(\frac{2}{15})} = S^{self}(0) = 1 + \frac{5}{7} \langle p_2 \rangle - \frac{12}{7} \langle p_4 \rangle \quad (4.24)$$

En la expresión anterior, se reportan gráficas que con tres puntos críticos. El primero corresponde al máximo de $F^{self}(0)$ y los otros dos están relacionados con cambios en la curvatura de la función, los cuales analizaremos en el capítulo 5.



4.6. Fluctuación en el parámetro de orden uno

Como vimos anteriormente los parámetros de orden para nuestro sistema están definidos mediante los polinomios de Legendre, de manera que considerando a los parámetros de orden del sistema como promedios de polinomios de Legendre, es posible encontrar la fluctuación para el parámetro de orden de grado l , calculando la correlación en la fluctuación del polinomio de Legendre $\langle p_l \rangle$, la cual está definida mediante la siguiente ecuación

$$\begin{aligned}
 F_l(k=0) &= \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle (p_l^i - \langle p_l^i \rangle)(p_l^j - \langle p_l^j \rangle) \rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{i=j} \langle (p_l^i - \langle p_l^i \rangle)^2 \rangle + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \langle (p_l^i - \langle p_l^i \rangle)(p_l^j - \langle p_l^j \rangle) \rangle \\
 &= F_l^s(k=0) + F_l^d(k=0)
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

en la expresión anterior nos quedamos solo con la parte correspondiente a $F_l^s(k=0)$ y de está deducimos la correlación en la fluctuación correspondiente al parámetro de orden uno, el cual según lo planteado por la teoría de Landau-de Gennes es el parámetro importante para describir la orientación del sistema en el caso del dipolo [12].

$$F_1(k=0) = \langle p_1^2 \rangle - \langle p_1 \rangle^2 \tag{4.26}$$

Capítulo 5

Discusión de Resultados

En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos al analizar un sistema físico bajo la influencia de un campo externo uniforme $\vec{E} = E_0 \vec{k}$. El estudio de nuestro sistema se concentra en determinar el cambio de fase Isotrópico-Nemático, para el sistema coloidal formado por esferas dipolares; esto mediante el análisis de las curvas de probabilidad, y el cálculo de las propiedades de orden para nuestro sistema; tales como la autodifusión orientacional a tiempos cortos, el autofactor de estructura orientacional estático y la fluctuación en el parámetro orientacional de orden uno.

Para comenzar consideramos un sistema coloidal dipolar de una sola componente, descrito como una dispersión coloide formada por N esferas dipolares duras, contenida en un volumen V y a cierta temperatura T . Además de la temperatura y el volumen, nuestro sistema se encuentra caracterizado por la densidad de número adimensional $\rho^* = \sigma\rho = (0,05)$ y el momento dipolar adimensional dado para una partícula de la forma $\mu^* = \beta\mu^2/\sigma^3 (= 0,4)$; donde σ es el diámetro de una de las partículas esféricas que forman la dispersión, $\rho = N/V$ la densidad de número y $\beta = 1/k_B T$ la energía térmica del sistema. Mientras el campo externo adimensional que actúa sobre el sistema está descrito como $E_0^* = \beta\mu E_0$.

Puesto que es gracias a la aplicación del campo externo que se consigue la transición de una fase no ordenada (Isotrópica), a una de mayor orden (Nemática), en lo que sigue del capítulo se analizarán las propiedades y características del sistema, que explican la forma en que sucede este ordenamiento.

5.1. Análisis de las curvas de probabilidad

Como ya hemos dicho anteriormente el estudio de las propiedades de un sistema coloidal está basado en gran parte en la determinación de la *pdf*, lo cual no dará información esencial acerca de los estados accesibles para el sistema. En nuestro caso la *pdf* descrita como función del ángulo polar θ , tal como nos indica la ecuación 4.9, nos indica la forma en que se orienta el sistema, de tal manera que está alineación de las partículas se observe en dirección positiva o negativa al eje Z , dependiendo de

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. ANÁLISIS DE LAS CURVAS DE PROBABILIDAD

la dirección elegida para el campo aplicado. A continuación presentamos la *pdf* para valores del campo cerca de la zona de transición y pre-transición del sistema

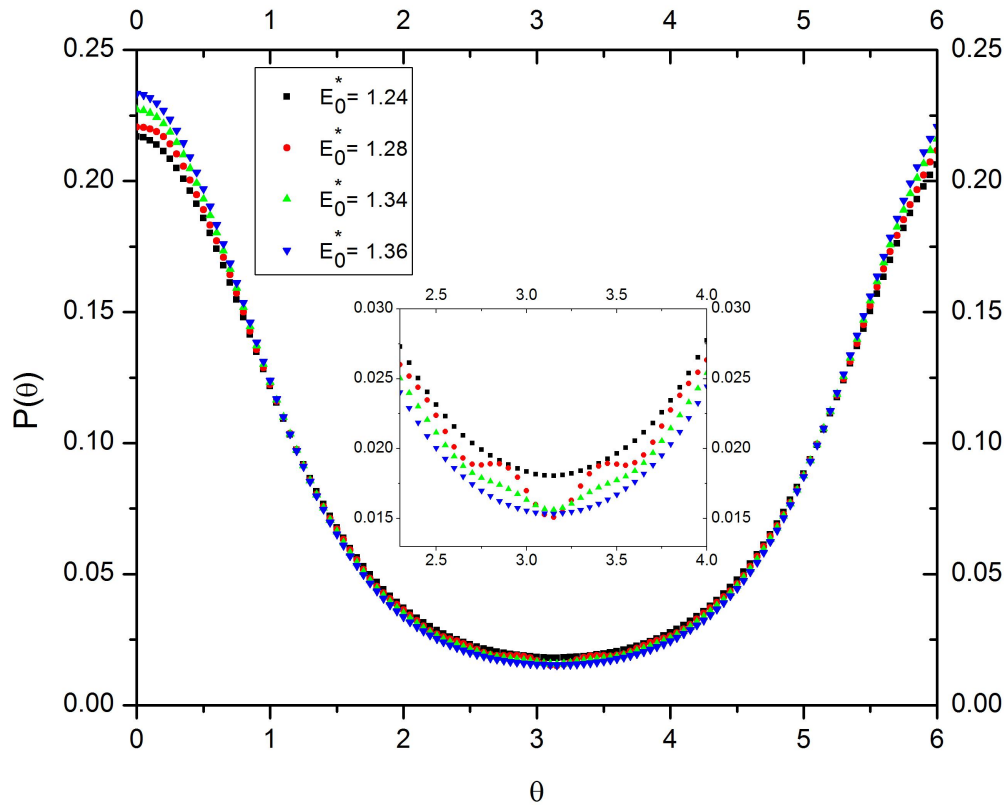


Figura 5.1: Función de densidad de probabilidad orientacional para un cuerpo como función de θ , en la zona de pre-transición, para campos orientados en dirección positiva al eje Z .

En las figuras 5.1 y 5.2, se muestra la *pdf* obtenida para diversos valores del campo adimensional E_0^* en la zona de pre-transición. La pre-transición, es un fenómeno importante a considerar en el estudio del ordenamiento de nuestro sistema, pues nos indica de que manera este comienza a responder a la aplicación de un campo, las curvas de probabilidad nos dan una idea de para que valores del campo comienza este pre-ordenamiento, el cual como analizaremos más adelante está relacionado con el primer cambio de curvatura en el factor de estructura y el la fluctuación en el parámetro de orden uno.

Mientras para el caso de valores cercanos a la zona de transición podemos observar que al igual que en el caso anterior la alineación paralela o antiparalela de las partículas depende solamente de la orientación inicial del campo aplicado, se muestran ambas alineaciones en las figuras 5.3 y 5.4 respectivamente.



CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. ANÁLISIS DE LAS CURVAS DE PROBABILIDAD

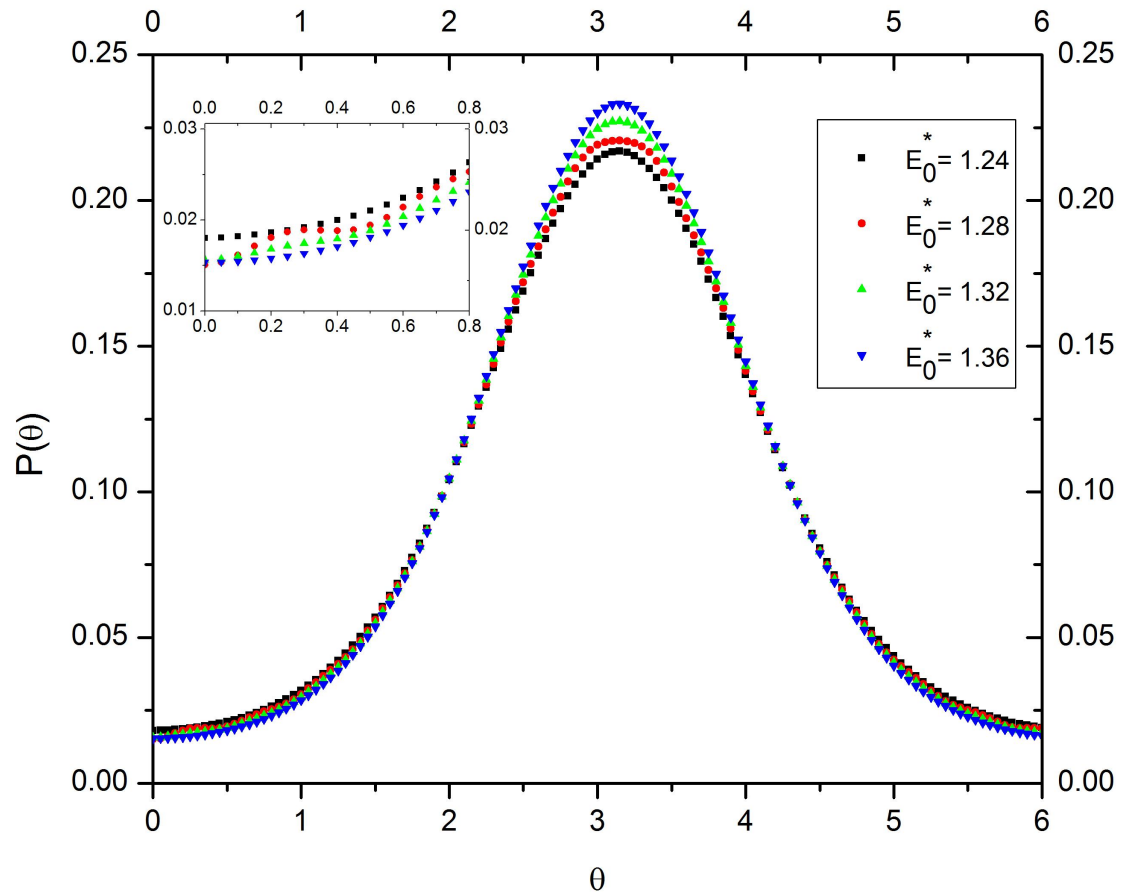


Figura 5.2: Función de densidad de probabilidad orientacional para un cuerpo como función de θ , en la zona de pre-transición, para campos orientados en dirección negativa al eje Z .

En la figura 5.3 se graficó la *pdf* para un cuerpo, para algunos valores interesantes del campo estos son $E_0^* = 3, 7, 5, 8, 7, 7$ de tal manera que se pudiera analizar el comportamiento del sistema a valores cercanos a la transición de fase.

También se realizó un análisis de la segunda derivada de la *pdf*, para los mismo valores del campo en donde se puede observar que en 3.7 la curva comienza a cambiar su comportamiento y acercarse a cero, mientras que para una intensidad de campo de 7.7 se observa la aparición de una alineación antiparalela a la orientación del campo, ambos casos se pueden observar en el recuadro de la figura 5.5.

Estos valores son los mismos o al menos congruentes a los obtenidos en trabajos reportados previamente [16] [12].

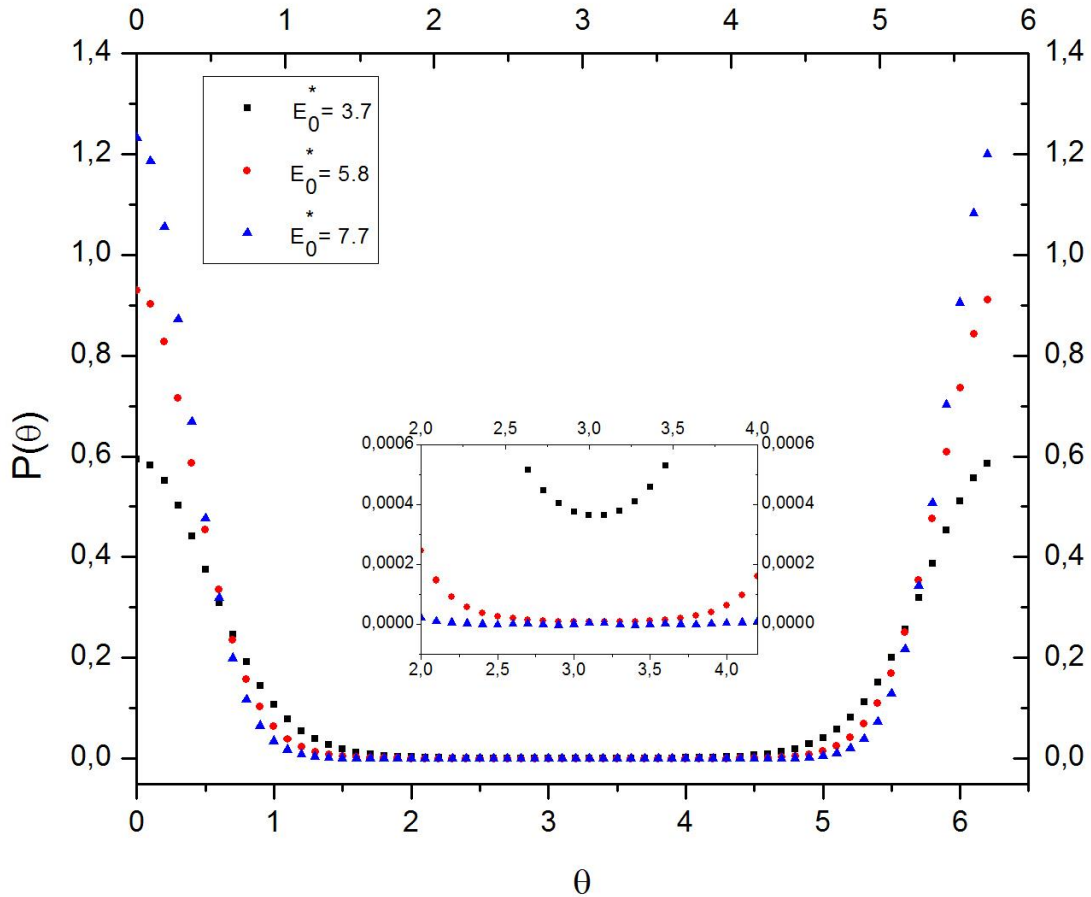


Figura 5.3: Función de densidad de probabilidad orientacional para el sistema dipolar, dada como función de θ , para diversos valores de campos orientados en dirección positiva al eje Z .

5.2. Parámetros de Orden

Puesto que son los parámetros de orden aquellos que nos dan la información necesaria acerca de la forma en que se ordena el sistema, es natural suponer que las propiedades de este puedan describirse en función de estos. En las figuras 5.6 y 5.7 se muestra el comportamiento de los parámetros de orden 1, 2 y 4 en función del campo aplicado, cuando este es aplicado en dirección positiva o negativa al eje Z ; los cuales serán de gran importancia para describir las propiedades importantes del sistema a tratar en este capítulo. Para la obtención los parámetros de orden se requiere encontrar la *pdf* del sistema, la cual ya sido analizada en la sección anterior y cuya relación con los parámetros se encuentra descrita por la ecuación 4.12

Como podemos observar de las figuras 5.6 y 5.7, entre mayor es el grado del pará-

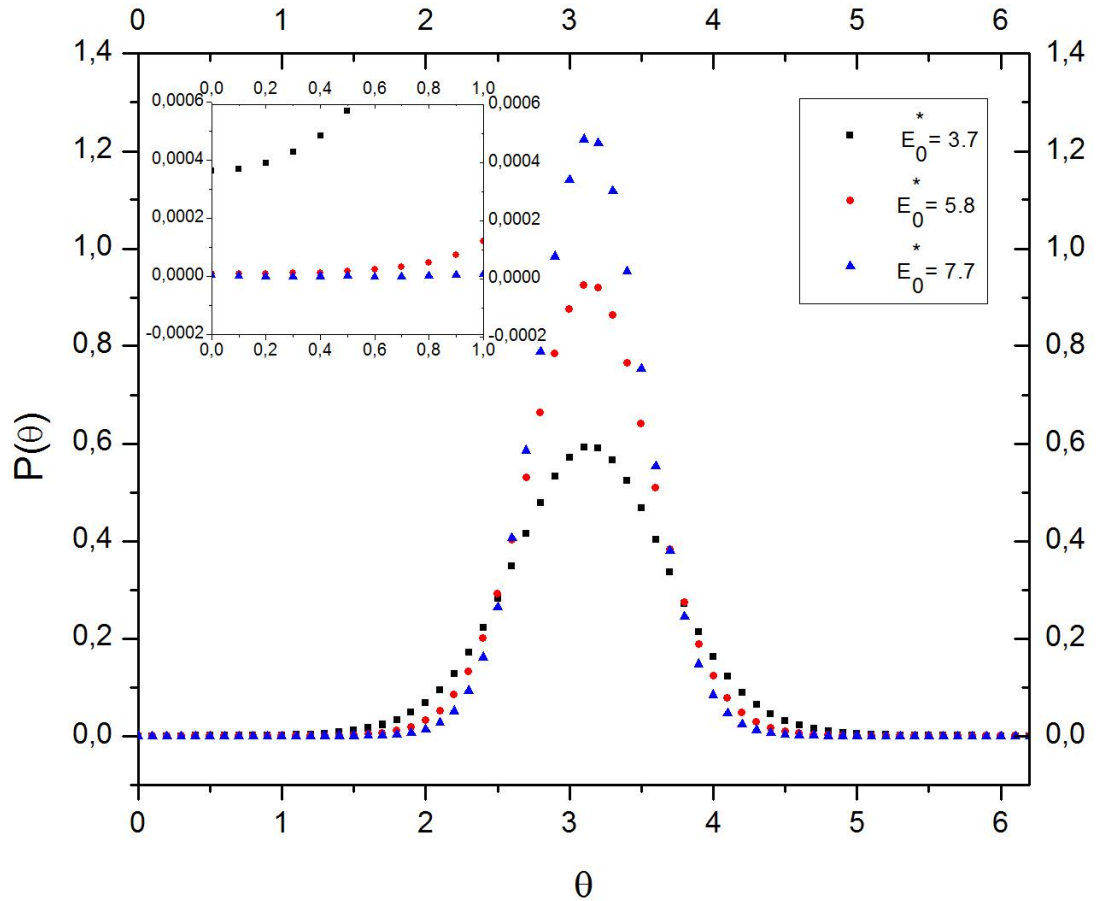


Figura 5.4: Función de densidad de probabilidad orientacional para el sistema dipolar, dada como función de θ , para diversos valores de campos orientados en dirección negativa al eje Z .

metro de orden, su valor tiende más a cero, de tal forma que en este trabajo y debido a la relación que se obtuvo para la función de densidad de probabilidad orientacional escrita como una serie de polinomios de Legendre, dada por la expresión 4.9; justificamos el truncar la serie hasta $l = 14$, pues hasta este valor consideramos que se trata de una buena aproximación.

Debido a que la transición de fase I-N es de segundo orden y muestra parámetros de orden continuos no es posible localizarla encontrando la discontinuidad en el parámetro como en el caso de las transiciones de fase de primer orden, de tal manera que es necesario recurrir a otros métodos como el análisis de otras propiedades del sistema, como las que serán abordadas en las subsecciones siguientes.

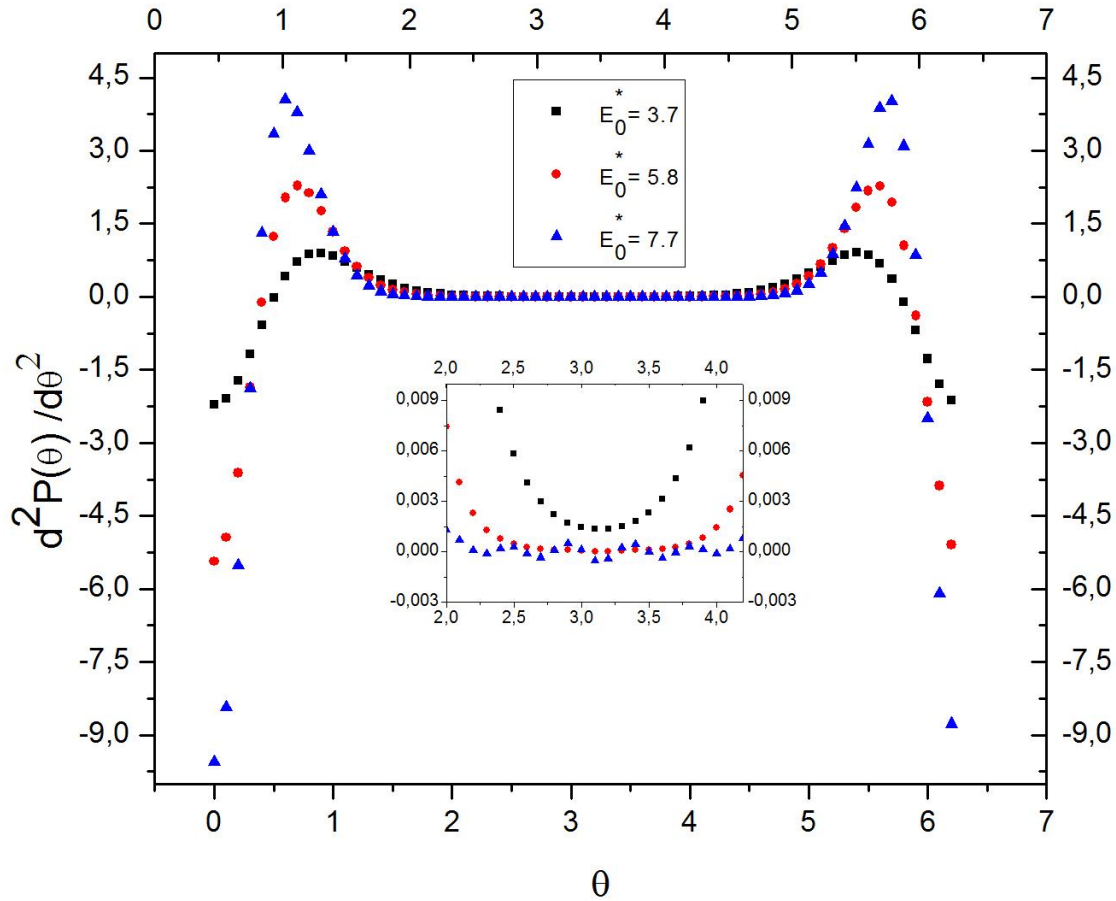


Figura 5.5: Segunda derivada de la función de densidad de probabilidad de un cuerpo dada como función de θ para un sistema coloidal dipolar cerca de la zona de transición. Para valores de campo en la dirección positiva del eje Z .

5.3. Análisis del autofactor de estructura orientacional estático

En la figura 5.8 se muestra la gráfica correspondiente al factor de estructura orientacional estático, $S^{self}(t = 0)$ para el sistema coloidal planteado, el cual está descrito en términos de los parámetros de orden 2 y 4, según la ecuación ???. Esta curva muestra tres puntos importantes que aportan información acerca del ordenamiento del sistema. Un máximo ubicado en $E_0^* = 3,7$; además de dos cambios de curvatura uno en $E_0^* = 1,41$ y otro en $E_0^* = 7,6$.

Cada uno de los puntos críticos encontrados en $S^{self}(t = 0)$ nos da indicios de los valores para el campo donde sucede la transición de fase. De esta manera podemos

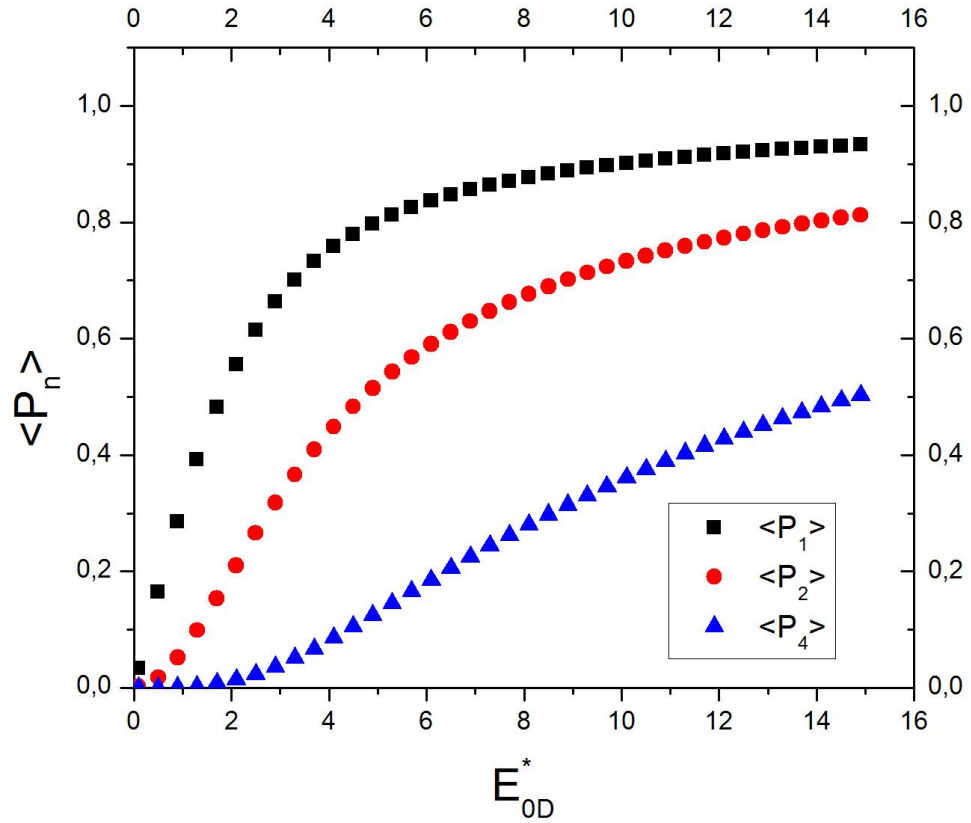


Figura 5.6: Parámetros de Orden 1, 2 y 4, descritos en función del campo con dirección positiva al eje Z , para el sistema coloidal dipolar.

asociar el máximo de la curva con el cambio de curvatura observado en la segunda derivada de la pdf , así como el cambio de curvatura en la autodifusión orientacional a tiempos cortos, como ya estudiaremos más adelante. Mientras que los cambios de curvatura $E_0^* = 1,41$ y $E_0^* = 7,6$, se encuentran relacionados, el primero con la fluctuación en el parámetro de orden uno, como analizaremos más adelante y el segundo con una segunda alineación antiparalela observada en la función de densidad de probabilidad para valores mayores del campo.

5.4. Análisis de la autodifusión orientacional a tiempos cortos

Otra característica importante para estudiar la transición de fase (I-N) en nuestro sistema es la autodifusión orientacional a tiempos cortos, en la figura 5.9 se tiene la gráfica del coeficiente de autodifusión $D_{Self}^{Short,D}/6D_{Rot}^0$, expresado anteriormente en la ecuación 4.20, el cual también se encuentra descrito por los parámetros de orden 2 y 4. Una característica importante a resaltar de esta curva, es que muestra un cambio de

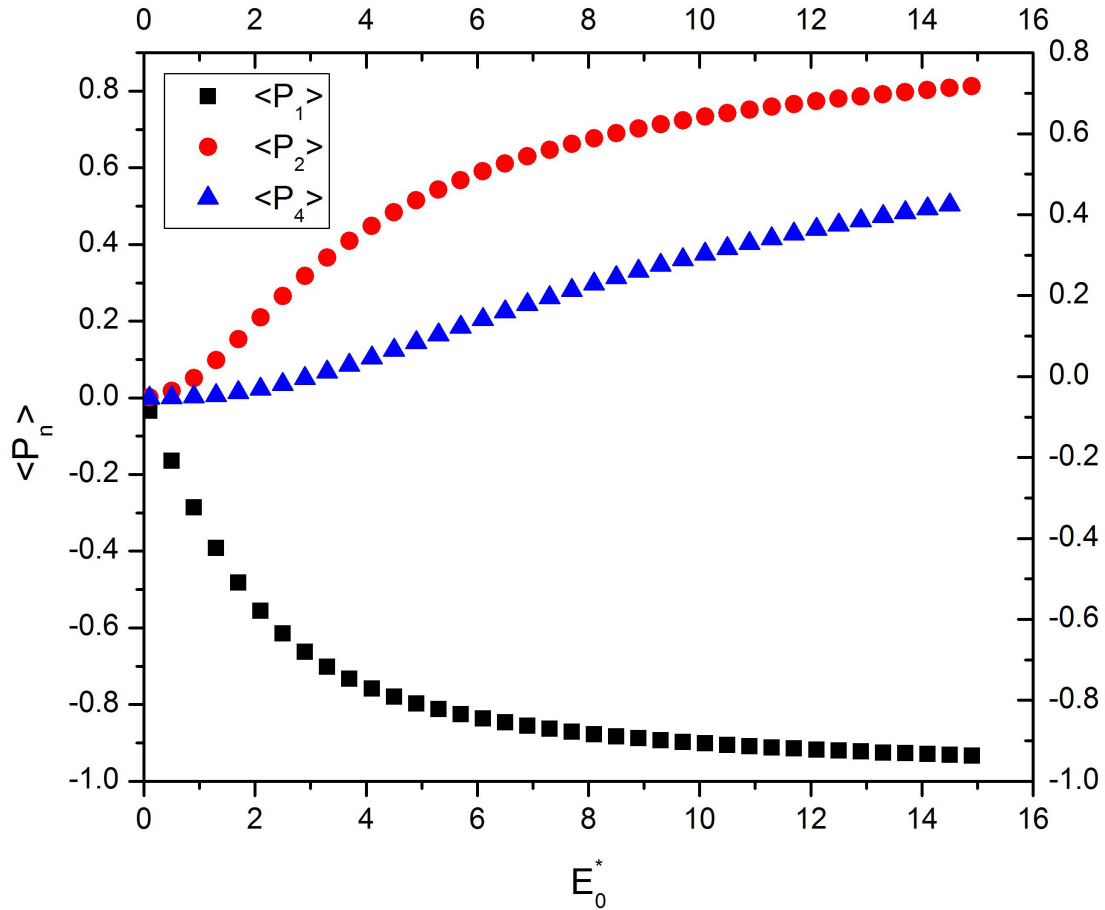


Figura 5.7: Parámetros de Orden 1, 2 y 4, descritos en función del campo en dirección negativa al eje Z , para el sistema coloidal dipolar.

curvatura en $E_0^* = 3,7$, el cual coincide con el máximo encontrado en $S^{Self}(t = 0)$, así como con lo anteriormente encontrado para la *pdf*.

5.5. Análisis de la fluctuación en el parámetro de orden orientacional uno.

La teoría de Landau-de Gennes afirma que es el parámetro de orden uno quien nos da la información importante acerca del ordenamiento de un sistema coloidal dipolar, y en efecto se encontro que calculando la fluctuación orientacional en el parametro de uno, dada por la expresión 4.26, y cuya gráfica se muestra en la figura 5.10, aparecia un cambio de curvatura en el punto $E_0^* = 1,37$. Un valor para el que el campo coincide con el primer cambio de curvatura del autofactor de estructura estático y con lo observado anteriormente para la *pdf* a valores cercanos a este punto, puede ser intepretado como

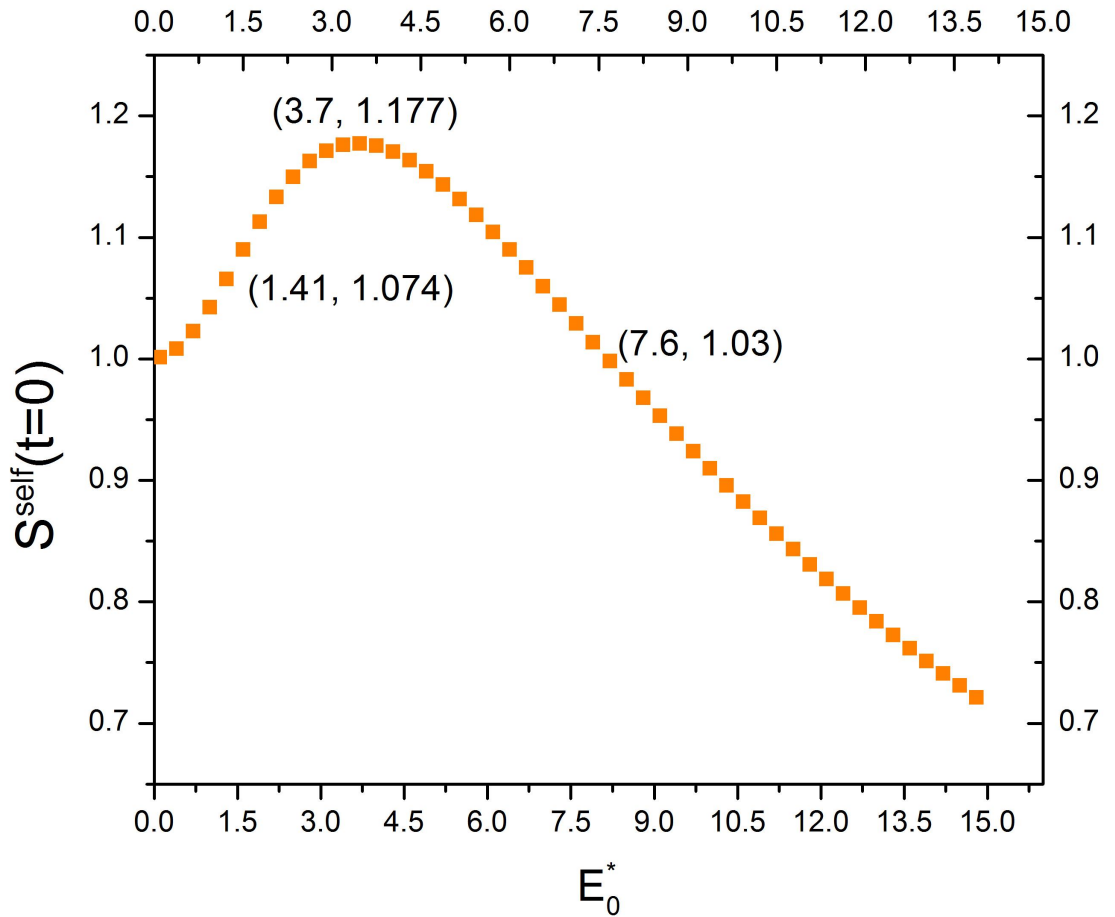


Figura 5.8: Autofactor de estructura orientacional estático para un sistema coloidal dipolar, dado como función del campo.

una pre-transición del sistema aquí planteado o visto de otra manera como una primera reacción del sistema a la aplicación de un campo.

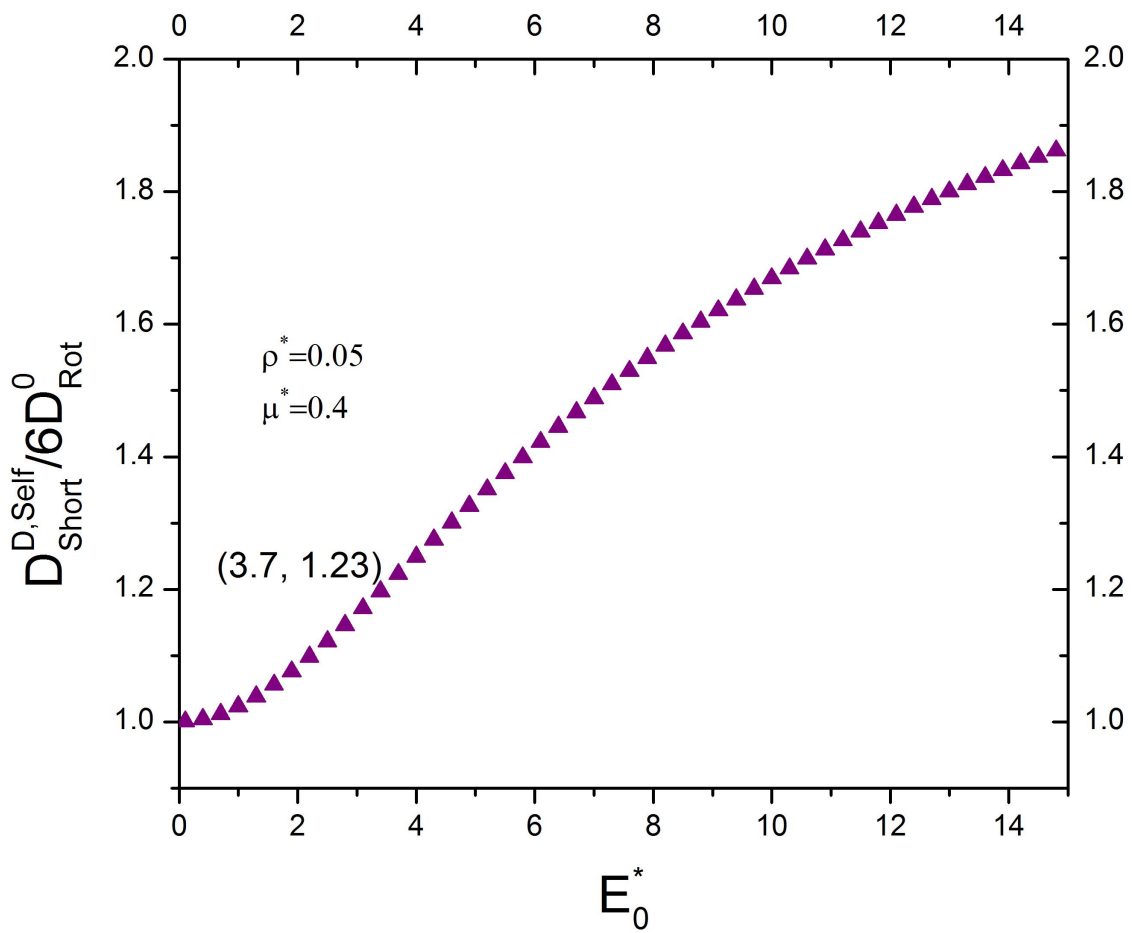


Figura 5.9: Coeficiente de autodifusión orientacional a tiempos cortos para un sistema coloidal dipolar, en función de la intensidad de campo aplicado.

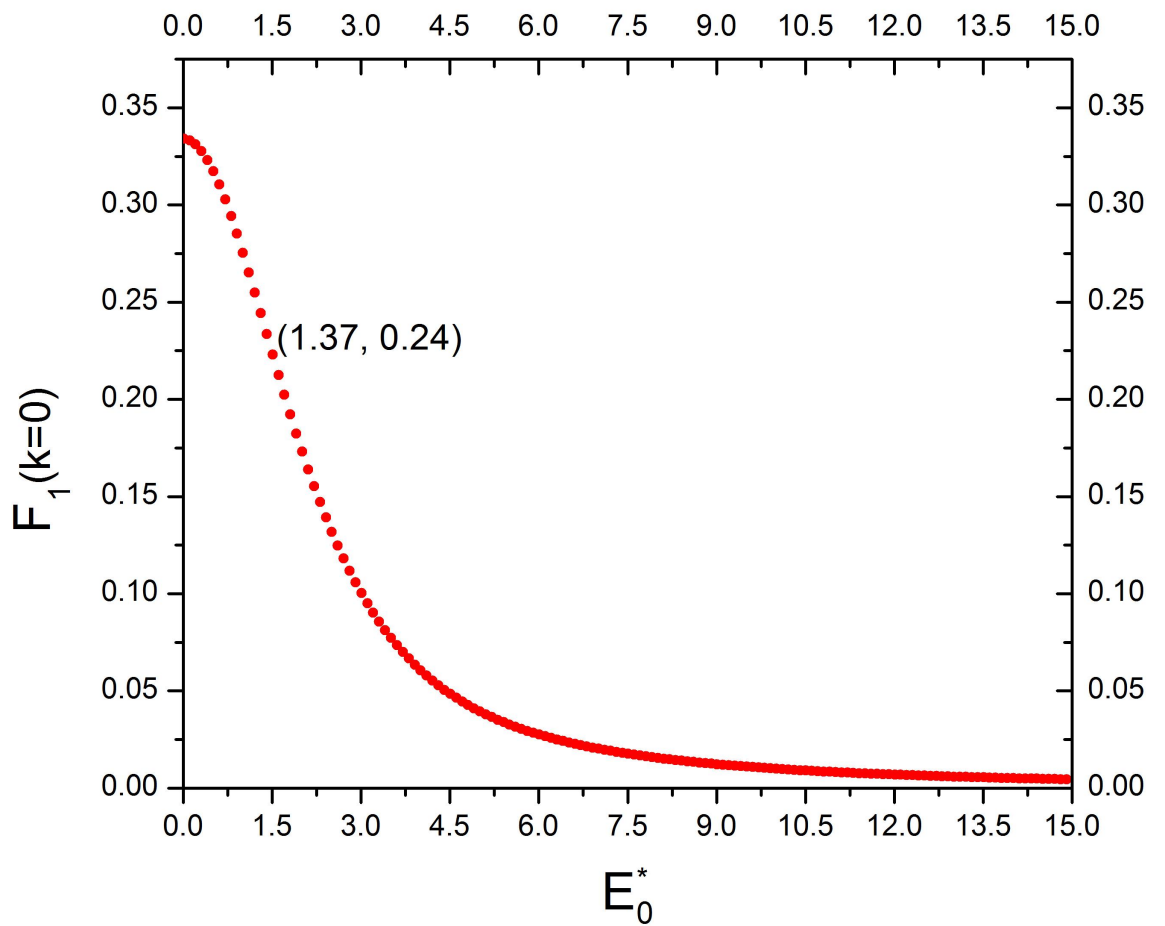


Figura 5.10: Fluctuación orientacional en el parámetro de orden uno, descrita como función de la intensidad del campo.

Conclusiones

En este trabajo analizamos la susceptibilidad anisótropa magnética de un sistema de esferas duras dipolares y axiales, las cuales 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 en 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 es la susceptibilidad magnética.

Bibliografía

- [1] J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, First edition, Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [2] M. Doi, *Soft Matter Physics*, First edition, Great Clarendon Street, Oxford, (2013).
- [3] O. Alarcón-Waess, *Induced nematic-like phase in dipolar and quadrupolar colloids*, Rev. Mex. Fis., **52(1)**, 20-28, (2006).
- [4] L. Tongcang and M. G. Raizen *Brownian motion at short time scales*, Cond-mat. Stat-mech. **1211.1458(1)**, (2012).
- [5] K. Butter et. al., Nature materials **2**, 88, (2003).
- [6] A.P. Philipse, *Notes of brownian motion*, <http://www.chem.uu.nl/fcc/www/fcc.html>, (2011).
- [7] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Second Edition, Academic Press, London (1991).
- [8] L.M. Blinov, *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer Science-Business Media B.V., (2011).
- [9] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of liquid crystals*, Second edition Clarendon Press-Oxford, (1993).
- [10] S. Singh, *Phase transitions in liquid crystals*, Phys. Reps. **324**, 107-269, (2000).
- [11] A. Fuliński, *On Marian Smoluchowski's life and contribution to physics*, Acta Physica Polonica B, **29(6)**, (1998).
- [12] R. Ramírez-Sánchez, *Propiedades orientacionales en cristales coloidales multipolares*, (Tesis Doctoral). FCFM, BUAP. (2012). Puebla, México.
- [13] C. Gray and K.E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids*, Clarendon Press, Oxford, (1984).
- [14] O. Alarcón-Waess, *Anomalous short-time self-orientational diffusion in multipolar colloids*, Chem. Phys. Letts, **466**, 252-254, (2008).



BIBLIOGRAFÍA
BIBLIOGRAFÍA

- [15] O. Alarcón-Waess and E. Diaz-Herrera, *Ordering and short-time orientational diffusion in dipolar hard-spherical colloids*, Phys. Rev. E, **65**, 031402: 1-13, (2002).
- [16] R. Ramírez-Sánchez, H. Ruiz-Estrada and O. Alarcón-Waess, *Orientalional distribution for dipolar and quadrupolar colloids driven by an external field*, Rev. Mex. de Fís. **58**, 104-112, (2012).
- [17] J. Dhont, G. Gompper, G. Meier, D. Richter, G. Vliegenthart and R. Zorn, *Lecture Notes of the 46th IFF Spring School 2015: Functional Soft Matter* Forschungszentrum Jülich GmbH, (2015).
- [18] G. Gompper, M. Schick, *Soft Matter. Volumen 2. Complex Colloidal Suspensions* Wiley-VCH Verlag GmbH and KGaA Weinheim, (2006).
- [19] O. Alarcón-Waess, *The role played by self-orientational properties in nematics of colloids with molecules axially symmetric*, J. Chem. Phys, **132**, 144902, (2010).
- [20] P. Oswald and P. Pieranski, *The liquid crystals book series nematic and cholesteric liquid crystals concepts and physical properties illustrated by experiments*, CRC Press, Taylor and Francis Group, (2005).
- [21] S. Mohanty, *Liquid crystals. The "Fourth" phase of matter*, Resonance, 52-70, Noviembre, 2013.