



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Susceptibilidad magnética en un sistema coloidal
cuadrupolar bajo la influencia de un campo externo:
Aproximación de Boltzmann.

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Yanneli Vásquez Jiménez

asesorada por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Dra. Honorina Ruiz Estrada

H. Puebla de Zaragoza.

Enero 2018

Susceptibilidad magnética en un sistema coloidal cuadrupolar bajo la influencia de un campo externo: Aproximación de Boltzmann.

Tesis

Y. Vásquez Jiménez

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



Facultad de Ciencias
Físico Matemáticas

Título: Susceptibilidad magnética en un sistema coloidal cuadrupolar bajo la influencia de un campo externo: Aproximación de Boltzmann.

Estudiante: Yanneli Vásquez Jiménez.

COMITÉ

Dr. Juan Nieto Frausto
Presidente

M.C. Pedro Tolentino Eslava
Secretario

Dra. Olga Leticia Fuchs Gómez
Vocal

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Asesor

Dra. Honorina Ruiz Estrada
Asesora

Índice general

Resumen	III
Introducción	IV
1. Cristales coloidales	1
1.1. Cristales líquidos	1
1.1.1. ¿Qué es un cristal líquido?	1
1.1.2. Simetrías de los cristales líquidos	2
1.1.3. Clasificación de las fases	3
1.2. Suspensiones Coloidales	5
1.2.1. Cristales Coloidales	5
2. Teorías	6
2.1. Escala difusiva	6
2.2. Teoría de Landau De Gennes	7
2.3. Ecuación de Smoluchowski	8
2.4. Función de densidad de probabilidad orientacional <i>pdf</i>	14
2.5. Parámetro de orden orientacional	15
3. Potenciales de interacción	16
3.1. Potencial externo	16
3.2. Potencial a pares	18
3.3. Potencial efectivo	18
4. Modelo e información estática	19
4.1. Ecuación de Smoluchowski para potenciales efectivos	19
4.2. Función de densidad de probabilidad de un cuerpo	20
4.3. Función de densidad de probabilidad para sistemas diluidos	20
4.4. Parámetros de orden orientacional	21
4.5. Susceptibilidad Magnética Anisótropa	21
5. Resultados	24
5.1. Función de densidad de probabilidad	24
5.2. Parámetros de orden	27
5.3. Susceptibilidad Magnética Anisótropa	29



Conclusiones	33
Apéndices	34
Potencial Efectivo	35
Gamma	38

Resumen

Esta tesis tiene como objetivo calcular la susceptibilidad magnética anisótropa de un sistema coloidal cuadrupolar debida a la presencia de un campo externo.

Siguiendo las ideas de Landau-de Gennes proponemos un parámetro de orden para describir la magnetización del cuadrupolo, que se obtiene a partir de la función de densidad de probabilidad (*pdf* por sus siglas en inglés), que es solución de la ecuación de Smoluchowski en equilibrio térmico.

Utilizando la aproximación de Boltzmann en la función de correlación a pares, calculamos magnetización para sistemas cuadrupolares muy diluidos, y la comparamos con la de sistemas coloidales dipolares. Esta última está dada en función del parámetro de orden uno, $\langle P_1(\cos \theta) \rangle$, y para sistemas cuadrupolares está en función del parámetro de orden dos, $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$.

Graficamos las curvas de magnetización para el cuadrupolo y a campos pequeños obtenemos una expresión analítica para la susceptibilidad magnética, la cual comparamos con la del dipolo.

Sistema coloidal, Coloide cuadrupolar, Susceptibilidad Magnética, Función de densidad de probabilidad, Potencial cuadrupolar.

Introducción

Un cristal coloidal es un sistema heterogéneo en el que las partículas de sólidos, con dimensiones de $10nm$ a $10\mu m$, están dispersas en un medio líquido [1, 2]. Ejemplos conocidos de estos sistemas incluyen productos industriales y domésticos como pinturas y tintas, productos alimenticios como mayonesas, miel, helados y fluidos biológicos como la sangre [3]. Estamos interesados en este tipo de sistemas porque presentan propiedades mecánicas de los líquidos, como el autofactor de estructura estático orientacional, pero al mismo tiempo, propiedades físicas de los cristales, como la susceptibilidad magnética anisótropa [4, 5]. En este trabajo de tesis nos ocuparemos solamente de las propiedades de equilibrio térmico. Nos interesa analizar la respuesta inicial de un coloide cuadrupolar muy diluido debido a la aplicación de un campo externo. Este estudio teórico se realizará usando el enfoque de Smoluchowski [7] en equilibrio térmico, que implícitamente considera a la escala difusiva, τ_D , en la que las velocidades (traslacional y angular) de las partículas coloidales han relajado a su límite asintótico a tiempos largos (equilibrio térmico). Por lo tanto, en esta escala de tiempos se tiene acceso a una descripción mecánico-estadística de las posiciones y orientaciones de las partículas coloidales.

La respuesta inicial del cuadrupolo al campo externo es la susceptibilidad magnética inducida. Nosotros recurriremos a la teoría de Landau-de Gennes [6, 8] para relacionar a esta propiedad física con el parámetro de orden dos [5].

En general, un parámetro de orden es una variable de estado que es cero en una fase menos ordenada (isótropa) y uno en donde se da el ordenamiento (nemática).

Dado un estado de equilibrio el ordenamiento promedio en un sistema coloidal puede deberse a las interacciones entre partículas o inducido por la acción de un campo externo: Esta última situación es la que se considera en el presente trabajo de tesis. Estudiamos un coloide cuadrupolar diluido en presencia de un campo externo y calculamos el parámetro de orden dos usando la ecuación de Smoluchowski que es la ecuación para la función de densidad de probabilidad de una partícula.

Los coloides cuadrupolares pueden estar en una fase isótropa en la que los centros de masa y las orientaciones de las partículas están distribuidas homogéneamente. En trabajos recientes, se determinó una expresión analítica para la susceptibilidad magnética de un sistema dipolar [9, 10], en nuestro caso también la obtuvimos para



el caso cuadrupolar.

En el estudio del cuadrupolo obtenemos una fase normal, que es un caso especial de la fase nemática biaxial (dos ejes de simetría). La búsqueda de las fases nemático biaxial, cuya existencia fue conjeturada por primera vez por Freiser [11] hace más de cuarenta años, es un tema científicamente peculiar, que se desarrolló más por los teóricos que por los experimentales en sus principios. La fase biaxial resultó ser de gran interés para los teóricos de diferentes áreas del conocimiento. Este fue sin duda, al menos en parte, porque las matemáticas proporcionaron un campo de exploración para los métodos desarrollados previamente. Pero, además, los experimentadores fueron atraídos debido a los retos de la síntesis de moléculas de complejidad suficiente para mantener una fase de dos ejes, y porque, incluso, el acto de reconocimiento de una fase biaxial resultó ser un reto mayor de lo que cabría pensarse al principio. Como toque final, recientemente, también se ha propuesto que las fases biaxiales pueden ser empleados en dispositivos optoelectrónicos debido a que tales materiales pueden cambiar su fase rápidamente [11].

En nuestro trabajo, seguiremos las ideas de Landau-de Gennes [8] y proponemos un parámetro de orden para describir la susceptibilidad magnética [6, 12], que parte de la solución a la ecuación de Smoluchowski [13, 14]. Nuestro interés en dicho parámetro radica en que la curva de magnetización se obtiene en términos del parámetro de orden dos. La pendiente inicial de la curva de magnetización es la susceptibilidad magnética anisótropa, que queda en términos del parámetro de orden a campos pequeños, obtenemos una expresión analítica para la susceptibilidad magnética de un coloide cuadrupolar.

Nosotros estamos interesados en la susceptibilidad magnética de los cristales coloidales debido a que esta nos proporciona la respuesta de los cristales coloidales a la aplicación de campos pequeños. Compararemos la susceptibilidad para cristales coloidales dipolares y cuadrupolares para ver cual es el que nos proporciona una respuesta más rápida ante la presencia del campo.

En el desarrollo de esta tesis se van proporcionando los conceptos necesarios para tener una mayor comprensión de este trabajo. En el Capítulo 1 se presenta la definición y las características de un cristal coloidal. En el Capítulo 2 se dan de manera general las teorías necesarias: la de Landau-de Gennes, el formalismo de Smoluchowski, así como la definición de parámetro de orden, entre otras más. En el Capítulo 3 se discuten los potenciales de interacción que se presentan en nuestro sistema. En el Capítulo 4 se muestra la forma matemática de la susceptibilidad magnética anisótropa. En el Capítulo 5 calculamos la susceptibilidad magnética anisótropa en coloides rígidos cuadrupolares. En el Capítulo 6 se discuten los resultados de este trabajo. Finalmente se dan las conclusiones.

Capítulo 1

Cristales coloidales

1.1. Cristales líquidos

1.1.1. ¿Qué es un cristal líquido?

Hasta finales del siglo XIX se pensaba que la materia se presentaba siempre en tres fases: sólido, líquido o gas. Sin embargo, en 1888 el botánico y químico austriaco Friedrich Reinitzer hizo un descubrimiento del comportamiento anómalo del Colesteril de Benzoato cuando éste pasaba del estado sólido al líquido [2]. Tras los posteriores trabajos de Lehmann (1889, 1900, 1906), Schenk (1905), Vorländer (1908) y Friedel (1922) quedó finalmente establecido que las fases intermedias de éste y otros compuestos similares constituyen nuevos estados de la materia, entre el estado líquido y el estado sólido. Lehmann dio el nombre de cristales líquidos (CL) a estas fases debido a que en su aspecto externo tienen muchas de las propiedades de los líquidos, mientras que estructuralmente poseen parte de la ordenación que caracteriza a los cristales. Aunque éste es el nombre con el que se han popularizado, Friedel propuso la denominación, tal vez más descriptiva, de estados mesomórficos o mesofases.

Para entender el significado de estos nuevos estados de la materia conviene recordar la distinción que existe entre un cristal y un líquido. En un cristal, sus componentes (átomos, moléculas, agregados moleculares) están dispuestos de modo que sus centros de gravedad ocupan los nodos de una red periódica tridimensional; en un líquido, por el contrario, no existe ningún tipo de orden posicional de los centros de gravedad de sus componentes (vea la Figura 1.1).

Debido a las propiedades que caracterizan a los líquidos y los sólidos podemos deducir dos mecanismos para la aparición de fases intermedias [8]:

- a) Imponiendo un orden posicional en una o dos dimensiones en lugar de tres. En el primer caso, el que más comúnmente se encuentra en la naturaleza, tendremos un conjunto de capas líquidas equiespaciadas, mientras que en el segundo tendríamos un cristal bidimensional formado por columnas líquidas.

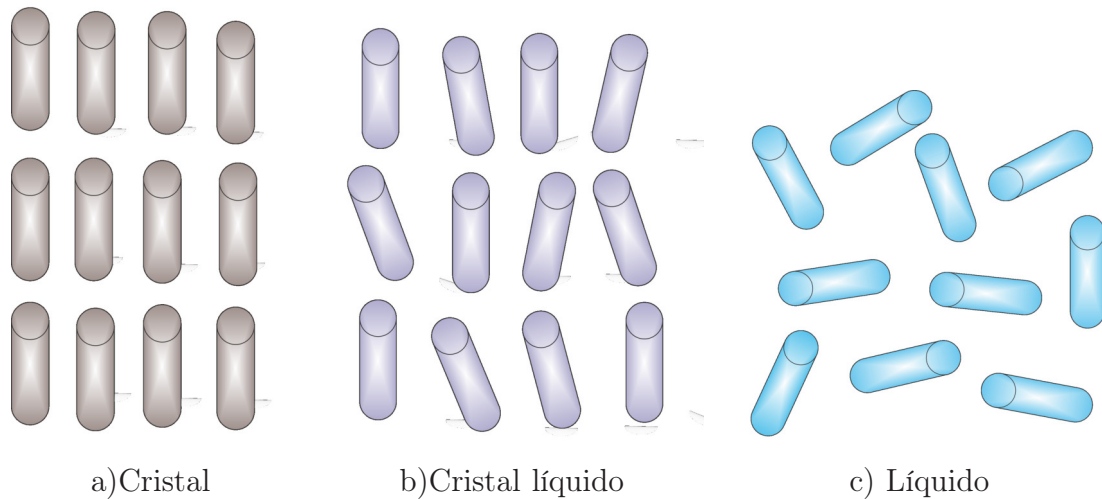


Figura 1.1: Estructura de los estados de la materia

- b) Introduciendo algún grado de libertad adicional como, por ejemplo, la orientación molecular en el caso de un fluido de moléculas no esféricas.

Estudios posteriores a este nuevo estado de la materia mostraron que los cristales líquidos son ópticamente anisótropos.

Hasta el descubrimiento de los cristales líquidos, la anisotropía óptica había sido considerada como una función de la estructura cristalina, y a menudo se consideraba como parte del estudio de la mineralogía óptica. Por anisotropía queremos decir que las velocidades de ondas de luz en una dirección particular dependen de la polarización de las ondas. Una forma alternativa de considerar esto es señalar que cuando un haz de luz incide sobre un material anisótropo, éste generalmente se divide en dos haces dentro del material; el material se dice que se presenta una doble refracción o birrefringencia [6].

Históricamente hablando, los medios birrefringentes tradicionalmente se dividieron en dos categorías, conocido como uniaxial y biaxial, que describiremos más adelante.

1.1.2. Simetrías de los cristales líquidos

Los medios que poseen simetría uniaxial son bastante simples. Los cristales exhiben simetría triangular, tetragonal o hexagonal [11]. Todos estos materiales poseen un eje óptico, que es también un eje de simetría para el cristal. La propiedad clave de un medio uniaxial es que hay una dirección en el eje óptico, a lo largo del cual la velocidad de las ondas con polarizaciones perpendiculares son iguales.

Cuando comparamos las propiedades ópticas de los materiales cristalinos biaxiales con materiales uniaxiales, encontramos que ahora hay dos ejes diferentes; a lo largo



de ellos la velocidad de la luz es independiente de la polarización. Es la existencia de estos dos ejes ópticos lo que da origen al término biaxial. Este comportamiento aparece en las estructuras cristalinas del tipo monoclinicas, triclinicas y ortorrómbicas.

Matemáticamente hablando, la existencia de la birrefringencia óptica está asociada con un tensor dieléctrico ϵ del eje principal de la forma:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

En un medio ópticamente isótropo, $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$. En un medio uniaxial dos de estos son iguales $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$, mientras que en un medio biaxial las tres componentes son diferentes: $\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$.

1.1.3. Clasificación de las fases

La primera clasificación de las mesofases la hizo Friedel (1922) [2], introduciendo en ella la terminología básica que actualmente se utiliza. Según él, los CL pueden agruparse en tres clases: nemáticos, colestéricos y esmécticos. En la actualidad se han catalogado catorce fases esmécticas diferentes, se ha probado la existencia de la llamada fase nemática biaxial y se han descubierto nuevos tipos de mesofases, como la fase columnar. En lo que sigue vamos a comentar las características principales de las fases nemáticas.

Fase Nemática axial

La palabra nemático viene del griego $\nu\mu\alpha$, que significa hilo. El nombre alude a las estructura en forma de hilo de ciertos defectos (lineas de declinación [8]) observados en los materiales nemáticos. En la fase nemática, los centros de gravedad de las moléculas carecen de cualquier tipo de ordenamiento. Las correlaciones entre las posiciones de las moléculas son similares a las de un líquido convencional y, de hecho, un nemático fluye igual que un líquido. Sin embargo, sí hay una ordenación macroscópica en las orientaciones de las moléculas, que tienden a alinearse en torno a un eje común arbitrario, descrito por la dirección del vector unitario \hat{n} , conocido como vector director (vea la Figura 1.2). Todas las propiedades tensoriales de un nemático están afectadas por este hecho. Por lo demás, los nemáticos poseen perfecta simetría rotacional en torno a \hat{u} ; además, tienen simetría en la dirección \hat{u} , es decir, los estados del vector director \hat{u} y $-\hat{u}$ son indistinguibles.

Fase nemática biaxial

La fase nemática biaxial, N_b , aparece en sustancias cuyos componentes no tienen simetría de rotación en torno a un eje (vea Figura 1.3). Esta fase se caracteriza porque tiene tres ejes ópticos, a diferencia de la fase uniaxial, N_u , en la que solamente existe un eje. La fase N_b fue descubierta por Yu y Saupe (1980) en un sistema liotrópico

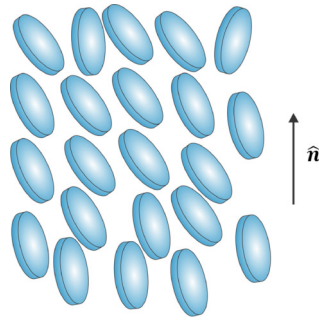


Figura 1.2: Nemática axial: presenta un solo eje de simetría

(cambia de fase con la concentración); más tarde se observó biaxialidad en polímeros nemáticos. El interés de esta fase reside en que sus propiedades son sustancialmente diferentes de las de la fase N_u , como por ejemplo en sus propiedades elásticas y viscosas.

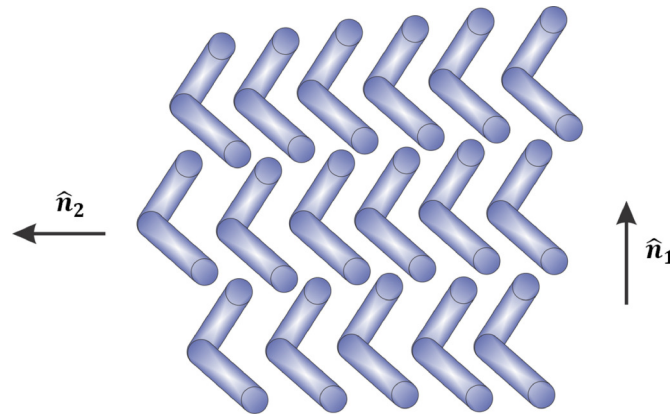


Figura 1.3: Nemática biaxial: presenta dos ejes de simetría

Un caso particular de la fase biaxial, es la fase normal en la que solo se tiene un eje de simetría, el cual se alinea perpendicular al campo externo aplicado (vea Figura la 1.4).

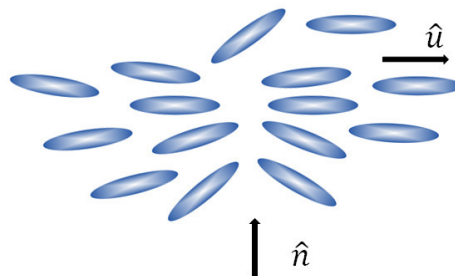


Figura 1.4: Nemática Normal: presenta un eje de simetría \hat{u} que es perpendicular al vector del campo externo \hat{n}_e



1.2. Suspensiones Coloidales

Los coloides son pequeñas partículas sólidas dispersas en un fluido [1]. El diámetro de las partículas coloidales es típicamente entre $1nm-1\mu m$ y son mucho más grandes que el tamaño atómico de las partículas del medio dispersor ($1\text{\AA} \equiv 10^{-10}$ (1 Angstrom)). Este límite para el tamaño de las partículas coloidales se establece por el requisito de que deben exhibir movimiento térmico y que el fluido en el que están inmersas las partículas coloidales puede ser tratado como un continuo sin estructura (vea la Figura 1.5).

El movimiento térmico de las partículas coloidales (o movimiento Browniano [13]) se vuelve más débil a medida que las partículas se hacen más grandes, ya que las fuerzas que ejercen las moléculas del solvente sobre la superficie de las partículas coloidales son muy pequeñas. Por lo tanto, los sistemas coloidales pueden ser considerados como soluciones de moléculas muy grandes, térmicamente activas. Los sistemas coloidales presentan transiciones de fase que se pueden describir por medio de la termodinámica y la física estadística de equilibrio térmico.

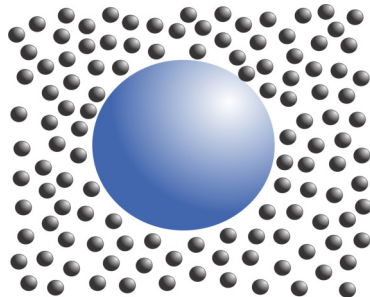


Figura 1.5: Suspensión Coloidal

1.2.1. Cristales Coloidales

Como hemos visto, los estados de la materia son: cristalino donde las moléculas presentan orden; el líquido, donde los grados de libertad de las moléculas se encuentran desordenadas, y los cristales líquidos donde las moléculas se encuentran semi-ordenadas (un estado entre cristal y líquido).

En nuestro caso consideraremos un cristal líquido coloidal formado por partículas esféricas con un momento cuadrupolar en su centro de masa; esta propiedad le confiere orientación a las partículas coloidales. Las partículas coloidales son lo suficientemente grandes como para formar una fase distinta a la del líquido y, a la vez, lo suficientemente pequeñas como para que las fluctuaciones térmicas sean relevantes en su descripción (vea la Figura 1.5).

Capítulo 2

Teorías

2.1. Escala difusiva

En la dinámica de sistemas coloidales existen múltiples tiempos o escalas de tiempo que caracterizan al sistema, las cuales nos dan una descripción estadística adecuada del sistema. Estas escalas de tiempo se establecen por el intervalo de tiempo en el que se promedian observables durante una medición. La escala de tiempo del solvente es del orden del tiempo de relajación para las coordenadas del solvente y es del orden de 10^{-14} s. El tiempo de relajación relevante de las partículas brownianas es de al menos $t_B = M/\gamma \approx 10^{-9}$ s [7]. Aquí M es la masa de la partícula coloidal y γ el coeficiente de fricción del solvente.

Una descripción estadística en la escala de tiempo (vea Figura la 2.1) del solvente involucra las coordenadas de posición y momento de las moléculas del solvente y las partículas Brownianas. En la escala de tiempo de Fokker-Planck, que es mucho mayor que el tiempo de relajación del solvente, las coordenadas del solvente relajan (equilibrio térmico) y solo se necesita considerar el momento y la posición de las partículas brownianas. Por último, en la escala de tiempo Browniana o difusiva, τ_D , las coordenadas del momento de las partículas Brownianas llegan al equilibrio térmico con las moléculas del solvente y solo se consideran las coordenadas de posición y orientación de las partículas Brownianas. Esta escala es para tiempos $t \gg M/\gamma$, y el desplazamiento cuadrático medio de la partícula será lineal con el tiempo. 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.

Esta separación en las escalas de tiempo son consecuencia de que las masas de las partículas Brownianas son mucho mayor en comparación con la masa de las moléculas del solvente, esto ocasiona que el movimiento de agitación de las partículas Brownianas sea mas lento en comparación con las moléculas del solvente dando como resultado, colisiones aleatorias sobre la superficie de una partícula coloidal (Browniana).

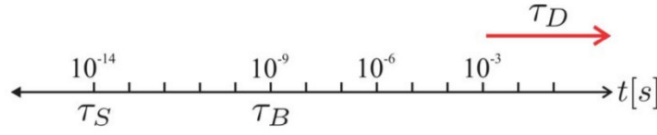


Figura 2.1: Escalas de tiempo

Para partículas Brownianas la escala de tiempo difusiva τ_D es la escala de tiempo de interés.

2.2. Teoría de Landau De Gennes

Siguiendo la idea de Landau (1937) [6]; Landau y Lifshitz (1958) la densidad de energía libre de Gibbs $U(p, T, \mathbf{Q})$ es una función analítica del tensor parámetro de orden \mathbf{Q} . Analizamos la consecuencia física de la transición de fase isotropa-nemática debida a un campo externo. La idea es proponer una generalización de la teoría de Landau-de Gennes para coloides multipolares. Partiremos definiendo una generalización del tensor parámetro de orden, para el momento multipolar

$$\mathbf{Q}^l = \frac{\Delta \vec{\chi}^l}{\chi_{max}^l} \quad (2.1)$$

donde $\Delta \vec{\chi}^l$ es la parte anisótropa del tensor susceptibilidad generalizado y χ_{max}^l es la máxima anisotropía que se puede observar para una fase nemática perfectamente ordenada. La elección de \mathbf{Q}^l refleja que el orden de orientación es el único aspecto general en el que se diferencia la fase nemática e isotropa. En la teoría de Landau-de Gennes [4], la presencia del campo externo conduce a un término adicional en la energía libre, que en nuestro caso sería:

$$U^l = -\chi_{max}^l \mathbf{Q}^l \odot \mathbf{F}^l. \quad (2.2)$$

donde \mathbf{F}^l es el tensor de campo de acuerdo con el orden del momento multipolar l -ésimo y \odot representa un producto interno generalizado.

En una descripción microscópica, la definición general del potencial de campo externo es [14]:

$$\phi_{ext}^l = -\frac{1}{(2l-1)!} M_l \mathbf{P}^l \odot \nabla^{l-1} \mathbf{E}_0 \quad (2.3)$$

donde \mathbf{P}^l es el tensor polinomio de Legendre de orden l , M_l es el momento multipolar de orden l , con 1 y 2 correspondiente a dipolo y cuadrupolo, respectivamente, y \mathbf{E}_0 es el campo externo. De las ecuaciones (2.2 y 2.3) podemos asociar χ_{max}^l con $\frac{1}{(2l-1)!} M_l$, \mathbf{Q}^l con $\langle \mathbf{P}^l \rangle$ y \mathbf{F}^l con $\nabla^{l-1} \mathbf{E}_0$. Esto se basa en las definiciones de los parámetros de orden que son el promedio de ensamble en equilibrio de los polinomios

de Legendre.

La teoría de Landau de Gennes dice que para χ_{max}^l positiva la orientación de las partículas coloidales es paralela a la dirección del campo, por otro lado cuando χ_{max}^l es negativa la orientación no es paralela, esta es perpendicular a la orientación del campo. Estas características físicas importantes predicen la existencia de una fase nemática biaxial.

2.3. Ecuación de Smoluchowski

Consideremos un ensamble de N contenedores llenos con solvente y que tiene una partícula coloidal esférica con un eje de simetría. Las coordenadas de posición de la partícula lo denotamos por \vec{r} y su orientación la caracterizamos por el vector unitario \hat{u} .

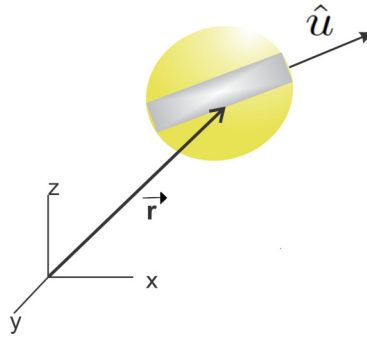


Figura 2.2: Posición y orientación para una partícula

Un micro-estado de este ensamble está dado por N puntos en R^3 y N puntos en la superficie de la esfera unitaria. Denotemos un volumen arbitrario \mathcal{W} en \mathcal{R}^3 y una superficie arbitraria \mathcal{A} sobre la superficie esférica, vea la Figura 2.3. La densidad de puntos en una determinada posición \vec{r} y orientación \hat{u} es proporcional a la probabilidad de encontrar a la partícula en un elemento de volumen $d\vec{r}$ y de superficie $d\hat{u}$ alrededor del punto del espacio de configuración de una partícula donde $d\vec{r}$ y $d\hat{u}$ son, respectivamente, un elemento de volumen infinitesimal centrado en \vec{r} y un elemento de área infinitesimal. Para encontrar una ecuación de movimiento para la probabilidad vamos a necesitar la variación del número de puntos en el interior de \mathcal{W} y \mathcal{A} . El número de puntos en función del tiempo $N(t)$ está relacionada con la función de densidad de probabilidad $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$ para la posición \vec{r} y la orientación \hat{u} , de la siguiente manera:

$$N(t) = \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (2.4)$$

La variación en el tiempo del número de puntos en \mathcal{W} y \mathcal{A} está dado por:

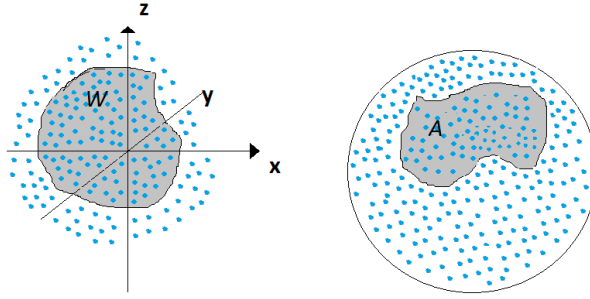


Figura 2.3: Micro-estado del ensamble está dado por la distribución de puntos en \mathbb{R}^3 y sobre la superficie esférica unitaria. \mathcal{W} y \mathcal{A} son subespacios arbitrarios en \mathbb{R}^3 y sobre la superficie esférica unitaria respectivamente.

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (2.5)$$

Este cambio en el número de puntos está relacionado con el flujo de puntos que entran y salen a través de las fronteras $\partial\mathcal{W}$ y $\partial\mathcal{A}$ de \mathcal{W} y \mathcal{A} respectivamente.

Consideremos el flujo de puntos a través de \mathcal{W} . Sea \vec{v} la velocidad de traslación del centro de masa de la partícula. La componente de \vec{v} que contribuye al flujo de puntos en el interior o exterior de \mathcal{W} es la componente perpendicular a \mathcal{W} , $\hat{n} \cdot \vec{v}$, donde \hat{n} es un vector perpendicular a \mathcal{W} (vea la Figura 2.4a)).

La contribución local al cambio del número de puntos en \mathcal{W} , es igual a la densidad local de puntos $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$ multiplicada por la componente $\hat{n} \cdot \vec{v}$. Mientras que la contribución local al cambio de números de puntos en \mathcal{A} es el vector perpendicular localmente a $\partial\mathcal{A}$ por la densidad local de punto $P(\vec{r}, \hat{u}, t)$.

La razón local al cambio $\frac{dN_{\mathcal{W}}}{dt}$ debido al flujo de punto que entran y salen a través de $\partial\mathcal{W}$ es igual a:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\mathcal{W}}}{dt} &= - \oint_{\partial\mathcal{W}} dS \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} [\hat{n} \cdot \vec{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \\ &= - \oint_{\partial\mathcal{W}} d\vec{S} \cdot \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \vec{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \end{aligned}$$

donde $d\vec{S} = \hat{n}dS$, \hat{n} es un vector perpendicular a la superficie y dS es una pequeña superficie infinitesimal. El signo menos indica que \hat{n} apunta afuera de \mathcal{W} .

Aplicando el teorema integral de Gauss de la divergencia se tiene:

$$\frac{dN_{\mathcal{W}}}{dt} = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \nabla_{\vec{r}} \cdot [\vec{v} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \quad (2.6)$$

La siguiente contribución es $\frac{dN_{\mathcal{A}}}{dt}$ es la razón de cambio debido al flujo de puntos hacia el interior y exterior de la frontera de \mathcal{A} , esta frontera es una curva cerrada en la superficie esférica unitaria.

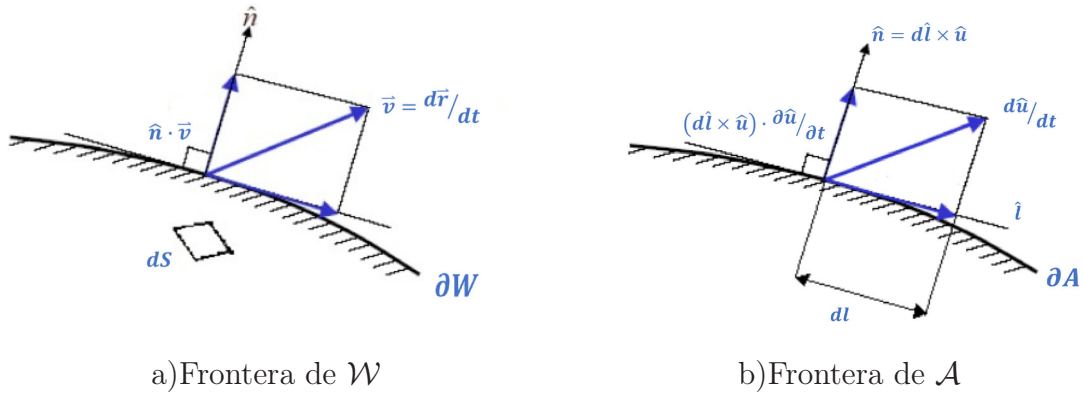


Figura 2.4: Flujo de puntos a través de las fronteras $\partial\mathcal{W}$ y $\partial\mathcal{A}$.

El vector que es perpendicular localmente a $\partial\mathcal{A}$ es $d\hat{l} \times \hat{u}$, donde $d\hat{l}$ es un vector unitario que es localmente tangencial a la curva $\partial\mathcal{A}$ (vea la Figura 2.4 b).

$$(d\hat{l} \times \hat{u}) \cdot \frac{d\hat{u}}{dt} = d\hat{l} \cdot \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right)$$

La razón de cambio $\frac{dN_{\mathcal{A}}}{dt}$ del número de puntos en \mathcal{A} es igual:

$$\frac{dN_{\mathcal{A}}}{dt} = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\partial\mathcal{A}} d\hat{l} \cdot \left(\hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt} \right) P(\vec{r}, \hat{u}, t)$$

Aplicando el teorema de Stokes y usando la identidad del producto triple, $\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$:

$$\frac{dN_{\mathcal{A}}}{dt} = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \hat{u} \cdot \left[\nabla_{\hat{u}} \times \vec{\Omega} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \right]$$

Sea la velocidad angular $\vec{\Omega} = \hat{u} \times \frac{d\hat{u}}{dt}$ y el operador rotacional $\hat{R} \equiv \hat{u} \times \nabla_{\hat{u}}$, entonces:

$$\frac{dN_{\mathcal{A}}}{dt} = - \int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \hat{R} \cdot \left[\vec{\Omega} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \right] \quad (2.7)$$



Sumando las ecuaciones (2.6 y 2.7) obtenemos:

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

Por lo tanto,

$$\int_{\mathcal{W}} d\vec{r} \int_{\mathcal{A}} d\hat{u} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) + \nabla \cdot [\vec{v}P(\vec{r}, \hat{u}, t)] + \hat{R} \cdot [\vec{\Omega}P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \right\} = 0$$

Dado que esto es para volúmenes \mathcal{W} y superficies \mathcal{A} arbitrarias, el integrando debe ser igual a 0. Por lo tanto,

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

Aquí se ha considerado que el sistema tenía una sola partícula. Para una suspensión coloidal de N partículas, en lugar del espacio fase $\{\vec{r}, \hat{u}\}$ se considera el espacio fase de N cuerpos

$$\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \hat{u}_1, \hat{u}_2, \dots, \hat{u}_N\} = \{\vec{r}^N, \hat{u}^N\}$$

donde \vec{r}_j y \hat{u}_j son el vector de posición y orientación de la j -ésima partícula coloidal respectivamente.

La ecuación de movimiento de la función de densidad de probabilidad $P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)$ del espacio fase de coordenadas se determina de la ecuación anterior, añadiendo los flujos entrantes y salientes de todas las partículas.

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) = - \sum_{j=1}^N \left\{ \nabla_j \cdot [\vec{v}_j P] + \hat{R}_j \cdot [\vec{\Omega}_j P] \right\} \quad (2.8)$$

Esta es la ecuación de continuidad.

En la escala de tiempo Browniana, los momentos traslacional y angular han relajado al equilibrio térmico. De modo que la fuerza total, \vec{F}_{total} , y la torca total, $\vec{\tau}_{total}$, sobre cada partícula Browniana es cero.

Sobre cada partícula hay 3 tipos de fuerzas y torcas: la hidrodinámica $\vec{F}_j^h, \vec{\tau}_j^h$, la de interacción directa $\vec{F}_j^I, \vec{\tau}_j^I$ y la Browniana $\vec{F}_j^B, \vec{\tau}_j^B$, tal que en esta escala temporal,

$$\vec{F}_{total} = 0 = \vec{F}^h + \vec{F}^I + \vec{F}^B \quad (2.9)$$

$$\vec{\tau}_{total} = 0 = \vec{\tau}^h + \vec{\tau}^I + \vec{\tau}^B \quad (2.10)$$

Las fuerza y torca hidrodinámicas se deben a la fricción que ejerce el solvente sobre cada partícula,

$$\vec{F}_j^h = -\gamma_t \vec{v}_j \quad \vec{\tau}_j^h = -\gamma_r \vec{\Omega}_j \quad (2.11)$$

donde γ_t es el coeficiente de fricción traslacional y γ_r es el coeficiente de fricción rotacional.

Las fuerzas y torca de interacción directa se pueden expresar en términos de la energía potencial Φ de las partículas brownianas de la siguiente manera:

$$\vec{F}_j^I = -\nabla_{\vec{r}_j} \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) \quad \vec{\tau}_j^I = -\hat{R}_j \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) \quad (2.12)$$

sustituyendo en las ecuaciones (2.11 y 2.12) en las ecuaciones (2.9 y 2.10), respectivamente, obtenemos la velocidad traslacional y rotacional

$$\vec{v}_j = \beta D_t \left(-\nabla_{\vec{r}_j} \Phi + \vec{F}_j^B \right) \quad \vec{\Omega}_j = \beta D_r \left(-\hat{R}_j \Phi + \vec{\tau}_j^B \right) \quad (2.13)$$

recordemos que $\gamma_{t,r}^{-1} = \beta D_{t,r}$, con $\beta = 1/k_B T$ y donde los subíndices t, r indican traslacional y rotacional respectivamente. Para tiempos muy grandes, la pdf $P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)$ es independiente del tiempo y la derivada temporal en la ecuación de continuidad es cero, por lo que podemos relacionar la pdf con la fuerza y torca brownianas de la siguiente manera:

$$\vec{F}_j^B = -k_B T \nabla_{\vec{r}_j} \ln P \quad ; \quad \vec{\tau}_j^B = -k_B T \hat{R}_j \ln P \quad (2.14)$$

Sustituyendo estos resultados en las ecuaciones de velocidad (2.13) y a su vez en la ecuación de continuidad para N cuerpos, ecuación (2.8), llegamos a la ecuación de Smoluchowski para N partículas

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)}{\partial t} &= \sum_{j=1}^N \left\{ D_t \nabla_{\vec{r}_j} \cdot \left[\beta \nabla_{\vec{r}_j} \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) + \nabla_{\vec{r}_j} \right] P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \right. \\ &\quad \left. + D_r \hat{R}_j \cdot \left[\beta \hat{R}_j \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) + \hat{R}_j \right] P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \right\} \end{aligned} \quad (2.15)$$

La pdf orientacional de un cuerpo $P(\hat{u}, t)$ se obtiene integrando $P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)$ sobre todos los vectores de posición \vec{r}^N y sobre las (N-1) orientaciones \hat{u}^N de las partículas. Para ello definimos:

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

Aplicando este proceso a la ecuación (2.15), y usando el teorema de Gauss y Stokes, llegamos a



$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\hat{u}, t)}{\partial t} &= D_r \hat{R}^2 P(\hat{u}, t) + D_r \beta \hat{R} \cdot \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N \oint d\hat{u}_2 \\ &\cdots \oint d\hat{u}_N \left[\hat{R} \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N) \right] P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde la energía potencial total es $\Phi = \Phi_I + \Phi_{ext}$. Consideremos que el potencial de interacción entre las partículas Φ_I es aditivo a pares

$$\Phi_I = \sum_{1=i<j}^N \phi_I(|\vec{r}_{ij}|, \hat{u}_i, \hat{u}_j) \quad (2.17)$$

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

$$\Phi_{ext} = \sum_{l=1}^N \phi_{ext}(\hat{u}_l) \quad (2.18)$$

entonces reescribiendo la ecuación de Smoluchowski para partículas idénticas obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\hat{u}, t)}{\partial t} &= D_r \hat{R}^2 P(\hat{u}, t) + (N-1) D_r \beta \hat{R} \cdot \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \oint d\hat{u}_2 \\ &\left[\hat{R} (\phi_I(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \hat{u}_1, \hat{u}_2) + \phi_{ext}(\hat{u}_l)) \right] P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Para un sistema homogéneo, isótropo y en equilibrio térmico, tenemos

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \frac{1}{V^2} g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \hat{u}_1, \hat{u}_2) P(\hat{u}_1) P(\hat{u}_2) \quad (2.20)$$

donde V es el volumen del sistema y $P(\hat{u}_1)$ es la función de densidad de probabilidad orientacional de una partícula y $g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \hat{u}_1, \hat{u}_2)$ es la función de correlación a pares en equilibrio definida como:

$$g(|\vec{r}|, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = \exp\{-\beta \Phi(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)\} \quad (2.21)$$

donde $r = |\vec{r}| = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Por lo tanto, la ecuación (2.15) se reescribe como:

$$\begin{aligned} 0 &= D_r \hat{R}^2 P(\hat{u}) + D_r \beta \hat{R} \cdot \left[\hat{R} \phi_{ext}(\hat{u}_l) \right] P(\hat{u}) \\ &- \bar{\rho} D_r \beta \hat{R} P^0(\hat{u}_1) \oint d\hat{u}_2 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P^0(\hat{u}_2) \end{aligned} \quad (2.22)$$

donde $P^0(\hat{u}_1)$ es la solución de la ecuación de Smoluchowski a dilución infinita en un campo externo, $\bar{\rho} = N/V$ y $\vec{\tau}$ es la torca definida como:

$$\vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = - \int d\vec{r} \left[\hat{R}\Phi_I(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \right] g(|\vec{r}|, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \quad (2.23)$$

2.4. Función de densidad de probabilidad orientacional *pdf*

Para distinguir la fase nemática de la isotrópica, consideramos la distribución de la orientación molecular. Sea \hat{u} un vector unitario en la dirección del eje de la molécula, vea la Figura 2.5. En la fase isotrópica, \hat{u} está orientado de manera aleatoria sobre la esfera de radio unitario, $|\hat{u}| = 1$. En la fase nemática, la orientación de \hat{u} ya no es aleatoria, tiene una dirección preferencial \hat{n} . Sea $P(\hat{u})$ la función de densidad de probabilidad de \hat{u} sobre la esfera unitaria. Normalizando la función como:

$$\int d\hat{u} P(\hat{u}) = 1 \quad (2.24)$$

donde $d\hat{u}$ representa un elemento de la superficie de la esfera de radio $|\hat{u}| = 1$, la integral se realiza sobre la superficie de esta esfera.

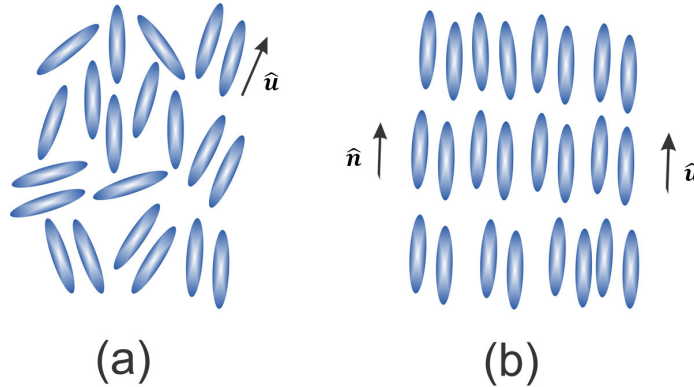


Figura 2.5: (a) fase isotrópica, (b) en la fase nemática hay una orientación a lo largo de \hat{n} , el vector director

En la fase isotrópica, $P(\hat{u})$ es constante, independiente de \hat{u} , y por lo tanto

$$P(\hat{u}) = \frac{1}{4\pi} \quad (2.25)$$

Por otro lado, en la fase nemática $P(\hat{u})$ muestra preferencia por una orientación dada, la dirección del vector director \hat{n} , y $P(\hat{u})$ se vuelve anisótropa.



2.5. Parámetro de orden orientacional

Vamos a considerar un parámetro que caracteriza la anisotropía de $P(\hat{u})$ en la fase nemática. En un principio un candidato para un parámetro de orden de este tipo es el promedio del primer momento, $\langle \cos \theta \rangle = \langle \hat{u} \cdot \hat{n} \rangle$, donde θ es el ángulo entre la orientación \hat{u} y el vector director \hat{n} (vea la Figura 2.6). Sin embargo, debido a la simetría, la orientación $+\hat{u}$ es igualmente probable que la orientación $-\hat{u}$, por lo que $\langle \hat{u} \rangle = 0$. La siguiente medida más simple sería $\langle \cos^2 \theta \rangle = \langle \hat{u}\hat{u} \rangle : \hat{n}\hat{n}$. Por lo tanto, la cantidad más simple que caracteriza el estado de orientación es el llamado tensor parámetro de orden orientacional.

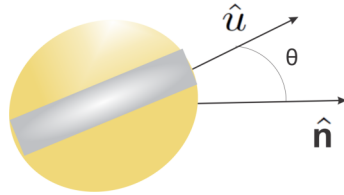


Figura 2.6: Una partícula coloidal esférica, mostrando el ángulo θ , entre el eje de simetría \hat{u} y la dirección del campo \hat{n}

$$\mathbf{S} \equiv \langle \hat{u}\hat{u} \rangle \equiv \oint d\hat{u} \hat{u}\hat{u}P(\hat{u}) \quad (2.26)$$

donde el rango de integración es sobre la superficie esférica unitaria. Además, $P(\hat{u})$ es la función de densidad de probabilidad (*pdf*) de la orientación \hat{u} , que en un principio puede obtenerse de la solución de la ecuación de Smoluchowski de N partículas ecuación (2.22), notemos que

$$P(\hat{u}) = \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N \oint d\hat{u}_2 \cdots \oint d\hat{u}_N P(\vec{r}_1, \cdots \vec{r}_N, \hat{u}, \hat{u}_2, \cdots \hat{u}_N) \quad (2.27)$$

La *pdf* de \hat{u} puede ser dependiente del tiempo, en este caso la dinámica orientacional puede ser estudiada.

Capítulo 3

Potenciales de interacción

El interés en los cristales coloidales va mucho más allá de obtener conocimiento en las cuestiones fundamentales que se aplican también a los sistemas moleculares. Los sistemas coloidales tienen sus propias propiedades específicas que no tienen los sistemas moleculares. Hay dos razones por las que los cristales coloidales presentan fenómenos específicos que no se encuentran en los sistemas moleculares:

- 1 Los distintos tipos de potenciales de acción interrelacionados que pueden existir entre las partículas coloidales que no existen para las moléculas
- 2 La dinámica lenta de las partículas coloidales que da lugar a fenómenos de no equilibrio que no se encuentran en los sistemas moleculares

Los potenciales de interacción entre moléculas está fijado por la estructura electrónica de los coloides. En primer lugar, la superficie de una partícula coloidal puede ser cubierta por cadenas de polímeros cortos o largos o grupos cargados. Cuando el solvente no interactúa con los polímeros unidos a la superficie, y como las cadenas de polímeros son muy cortas en comparación con el tamaño del núcleo de la partícula, el potencial de interacción es esencialmente llamado potencial de núcleo duro: el potencial de interacción es infinito cuando la separación intermolecular es mucho más pequeña que el tamaño de núcleo y tiende a cero en el caso contrario (vea la Figura 3.1 a). Cuando el solvente afecta a los polímeros unidos a la superficie, el potencial de interacción tiene una parte atractiva de muy corto alcance y en la parte superior una repulsión de núcleo duro (vea la Figura 3.1 b).

3.1. Potencial externo

Para el momento cuadrupolar, estudiamos la respuesta del sistema coloidal al aplicar un gradiente de campo constante, positivo o negativo. Para la orientación del campo proponemos un caso en la dirección del eje z (caso II) y otro en la dirección del plano perpendicular a z (Caso I), para ello definimos el campo externo para el caso paralelo a z , como

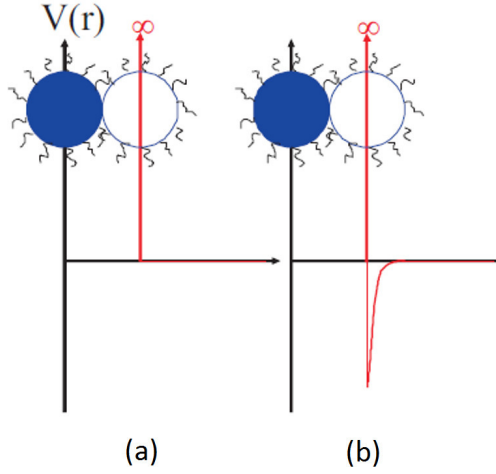


Figura 3.1: Potenciales de repulsión y atracción

$$\vec{E} = \pm z E_0 \hat{k} \quad (3.1)$$

y para el caso perpendicular a z como

$$\vec{E} = \pm E_0 (x \hat{i} + y \hat{j}) \quad (3.2)$$

de la definición del campo externo en multipolos, vamos a estudiar estas dos diferentes situaciones. Primero observemos que la alineación de la partícula es similar para el signo negativo de la ecuación (3.2) y positivo para la ecuación (3.1), entonces denotamos el campo como

$$\phi_{ext}^Q(\cos \theta_l) = -\frac{1}{2} \Theta E_0 \cos^2 \theta_l + \frac{1}{6} \Theta E_0 = \frac{1}{2} \Theta E_0 \sin^2 \theta_l - \frac{1}{3} \Theta E_0 \quad (3.3)$$

y la otra situación es cuando toma el signo positivo de la ecuación (3.2) y signo negativo en la ecuación (3.1), así

$$\phi_{ext}^Q(\cos \theta_l) = \frac{1}{2} \Theta E_0 \cos^2 \theta_l - \frac{1}{6} \Theta E_0 = -\frac{1}{2} \Theta E_0 \sin^2 \theta_l + \frac{1}{3} \Theta E_0 \quad (3.4)$$

en estas dos ecuaciones θ_l es el ángulo del eje de simetría del momento cuadrupolar con el eje z . En la ecuación (3.3), la primera igualdad corresponde al caso con gradiente positivo, las partículas se orientan de manera paralela al campo, y la segunda igualdad corresponde al gradiente negativo, las partículas se orientan de manera perpendicular al campo. Por otro lado en la ecuación (3.4), la situación es inversa, la primera igualdad corresponde al caso de gradiente negativo y la otra igualdad corresponde al caso gradiente positivo. Con el fin de simplificar el estudio tomamos la primera igualdad de la ecuación (3.3) y la segunda igualdad de la ecuación (3.3) y la denominaremos caso I, y la primera igualdad de la ecuación (3.4) y la segunda igualdad de la ecuación (3.4) será el caso II.

3.2. Potencial a pares

De acuerdo con J.P. Hansen y I.R. McDonald (2013), la característica más importante del potencial es la interacción altamente repulsiva a pares entre los átomos o moléculas que están a corta distancia, el efecto de estas fuerzas repulsivas es crear la característica de orden de corto alcance.

Para ello consideremos un sistema de N partículas coloidales esféricas rígidas con un cuadrupolo en su centro de masa. Tomemos dos de ellos, estas tienen un momento cuadrupolar y una orientación independiente y se encuentran separados por un vector \vec{r}_{ij} . El potencial de interacción cuadrupolo-cuadrupolo en términos de armónicos esféricos, está dado por:

$$\phi(\vec{r}_{ij}, \hat{u}_i, \hat{u}_j) = \sum_{m_1 m_2 m} u_{QQ}^{224}(r_{ij}) C(224; m_1 m_2 m) Y_{2m_1}^i Y_{2m_2}^j Y_{4m}^{*r_{ij}} \quad (3.5)$$

donde $u_{QQ}^{224}(r_{ij})$ es potencial de interacción cuadrupolar $C(224; m_1 m_2 m)$ es el coeficiente de Clebsch-Gordan y Y_{lm}^k es el armónico esférico, los superíndices denotan la partícula coloidal. El coeficiente cuadrupolar correspondiente es:

$$u_{QQ}^{224}(r_{ij}) = \frac{8\pi}{3} \sqrt{\frac{14\pi}{3}} \frac{\Theta^2}{r_{ij}^5} \quad (3.6)$$

En la ecuación (3.6), Θ es el momento cuadrupolar y $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$

3.3. Potencial efectivo

El potencial efectivo está dado por la siguiente expresión [5]:

$$V^{eff}(\hat{u}, t) = -\rho \int d\vec{r} \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) \exp\{-\beta\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}') - 1\} \quad (3.7)$$

desarrollando para partículas coloidales cuadrupolares esféricas llegamos a:

$$V^{eff}(\hat{u}, t) = -\frac{4}{3}\pi\rho^*\Theta^{2*} \left[1 + \frac{20}{49}P_2 \langle P_2 \rangle + \frac{1}{49}P_4 \langle P_4 \rangle \right] \quad (3.8)$$

(vea el **Apéndice A**) donde $\rho^* = \rho\sigma^3$ es la densidad de partículas adimensional, $\Theta^{2*} = \beta^2 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5}\right)^2$ es el momento cuadrupolar adimensional, σ es el diámetro de las partículas coloidales y $\beta = \frac{1}{K_B T}$ el inverso de la energía térmica.

Capítulo 4

Modelo e información estática

4.1. Ecuación de Smoluchowski para potenciales efectivos

Como hemos visto la ecuación de Smoluchowski ecuación (2.22), nos proporciona una solución para la *pdf*. Otra forma de escribir dicha ecuación es a través de potenciales efectivos de la siguiente manera:

$$\frac{\partial P(\hat{u}, t)}{\partial t} = \hat{R}^2 P(\hat{u}, t) + \beta \hat{R} \left[(\hat{R} \phi_{ext}(\hat{u})) P(\hat{u}, t) \right] - \beta \hat{R} [P(\hat{u}, t) \tau(\hat{u}, t)] \quad (4.1)$$

$$g(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}') \equiv \exp\{-\beta \Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}')\} \quad (4.2)$$

donde ahora la torca $\tau(\hat{u}, t)$ (ecuación (2.23)) la podemos escribir en términos de un potencial efectivo que depende de la orientación \hat{u} y del tiempo t :

$$\tau(\hat{u}, t) = \frac{1}{\beta} \hat{R} V^{eff}(\hat{u}, t) \quad (4.3)$$

donde:

$$V^{eff}(\hat{u}, t) = -\rho \int d\vec{r} \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) \exp\{-\beta \Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}') - 1\} \quad (4.4)$$

Este potencial efectivo es comunmente llamado potencial tipo Mair-Saupe. Sustituyendo la ecuación (4.3) en la ecuación (4.1)

$$\frac{\partial P(\hat{u}, t)}{\partial t} = \hat{R}^2 P(\hat{u}, t) + \beta \hat{R} \cdot \left[(\hat{R} \phi_{ext}(\hat{u})) P(\hat{u}, t) \right] + \hat{R} \left[P(\hat{u}, t) \cdot \hat{R} V^{eff}(\hat{u}, t) \right] \quad (4.5)$$

obtenemos la ecuación de Smoluchowski para potenciales efectivos. Esta es la ecuación de trabajo que emplearemos para nuestros cálculos.

4.2. Función de densidad de probabilidad de un cuerpo

Como se ha mencionado anteriormente, para poder obtener la *pdf* para una partícula con campo externo debemos hacer $\rho = 0$ en la ecuación de Smoluchowki, ecuación (4.5), correspondiente a este caso es:

$$0 = \hat{R}^2 P(\hat{u}) + \beta \hat{R} \cdot \left[\hat{R} \phi_{ext}(\hat{u}) \right] P(\hat{u}) \quad (4.6)$$

La solución de esta ecuación proporciona la probabilidad orientacional de una partícula expuesta a un campo externo en equilibrio térmico, la cual es de la forma:

$$P^0(\hat{u}) = c \exp\{-\beta \phi_{ext}\} \quad (4.7)$$

donde c es una constante de normalización. Y como hemos mencionado en la sección 3.1, ϕ_{ext} se analizará para el caso en que el campo está en la dirección del eje z (caso II) y el caso en el que el campo está en el plano perpendicular al eje z (caso I).

4.3. Función de densidad de probabilidad para sistemas diluidos

Reescribiendo la ecuación de Smoluchowki en equilibrio térmico, ecuación (4.5), tenemos

$$0 = \hat{R}^2 P(\hat{u}_1) + \beta \hat{R} \cdot \left\{ \left(\hat{R} \phi_{ext} \right) P(\hat{u}_1) \right\} - \rho \beta \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \gamma_{lm} Y_{lm} \quad (4.8)$$

donde γ_{lm} (vea el **Apéndice B**) es:

$$\gamma_{lm} = -\beta \int d\hat{u}_1 \left[P^0(\hat{u}_1) \oint d\hat{u}_2 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P^0(\hat{u}_2) \cdot \hat{R} Y_{lm}^*(\hat{u}_1) \right] \quad (4.9)$$

donde l corresponde al movimiento respecto al ángulo θ y m corresponde al movimiento respecto al ángulo ϕ .

Para resolver la ecuación (4.8) para ρ muy pequeños, es decir, para sistemas diluidos se propone una solución en serie de potencias para la ecuación de Smoluchowski, que es:

$$P(\hat{u}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm} Y_{lm} \quad (4.10)$$

con

$$\alpha_{lm} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \gamma_{lm} Y_{lm} \quad (4.11)$$



Como el sistema es independiente de ϕ , debido a que ϕ_{ext} depende solo del ángulo θ , entonces $m = 0$, por lo que podemos identificar que α_{l0} equivalen a los parámetros de orden $\alpha_{l0} \equiv \langle p_l \rangle$. Así obtenemos que:

$$P(\hat{u}) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_{l0} Y_{l0} \quad (4.12)$$

Que es la solución a la ecuación de Smoluchowski.

4.4. Parámetros de orden orientacional

Como hemos visto los parámetros de orden construidos a partir de un modelo molecular específico nos puede proporcionar una descripción microscópica del sistema. Por definición estos parámetros de orden pueden contener más información que solo la simetría de la fase. Diversos enfoques se han adoptado para referirse a estos parámetros de orden orientacional [6].

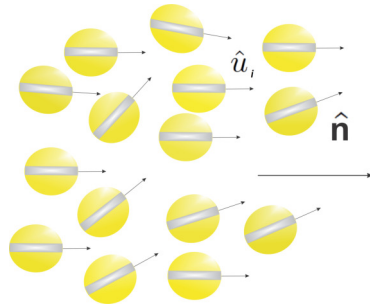


Figura 4.1: N partículas coloidales esféricas con un eje de simetría orientadas por un campo externo en dirección de \hat{n}

En nuestro modelo, la parte orientacional queda descrito a través de los polinomios de Legendre, por lo que los parámetros de orden orientacionales son definidos por:

$$\langle p_l \rangle = \int d\hat{u} p_l(\cos \theta) P(\hat{u}) \quad (4.13)$$

donde θ es el ángulo entre el vector director \hat{n} , el cual está en dirección del campo, que como hemos visto para el cuadrupolo está dividido en dos casos, uno es en dirección del eje z y el otro en el plano perpendicular al eje z, \hat{u} nos da la orientación de la molécula, $P(\hat{u})$ es la *pdf* en el equilibrio con un campo aplicado y $\langle p_l \rangle$ es el promedio de ensamble del l-ésimo polinomio de Legendre.

4.5. Susceptibilidad Magnética Anisótropa

Como se ha mencionado, los cristales coloidales poseen propiedades mecánicas de líquidos simples, pero al mismo tiempo las propiedades físicas de cristales. Algunos ejemplos de estos últimos son birrefringencia y la susceptibilidad anisótropa,

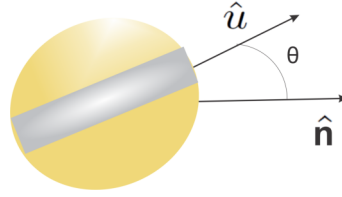


Figura 4.2: Una partícula coloidal esférica, mostrando el ángulo θ entre la orientación \hat{u} y la dirección del campo \hat{n}

ya sea magnética o eléctrica. Para modelar la susceptibilidad magnética anisótropa en nemáticos y siguiendo la idea de Landau-de Gennes para la transición de fase isotrópica-nemático elegimos un parámetro de orden apropiado.

Cuando el campo externo es cero, los momentos multipolares se encuentran en estado isotrópico, particularmente resulta que la magnetización es igual a cero. Por lo tanto, cuando aplicamos un campo externo, los momentos multipolares en promedio tienden a orientarse en una dirección preferencial. En el límite de campos pequeños, la magnetización es lineal con el campo externo, y el factor de proporcionalidad es la susceptibilidad.

En capítulo 2 vimos que en la teoría de Landau-de Gennes la presencia de un campo externo conduce a un término adicional en la energía libre, la cual es:

$$U^l = -\chi_{max}^l \mathbf{Q}^l \odot \mathbf{F}^l \quad (4.14)$$

donde χ_{max}^l es la máxima anisotropía que puede ser observada en una fase nemática perfectamente ordenada, \mathbf{Q}^l es el tensor parámetro de orden, \vec{F}^l es el tensor de campo que se toma de acuerdo con el orden del l-esimo momento multipolar y \odot representa un producto interno generalizado. De la descomposición multipolar de la energía de interacción de una distribución de carga con un campo externo dado se encuentra el elemento correspondiente en cada momento [19], por lo tanto, para nuestra descripción microscópica la definición generalizada del potencial externo se escribe como [14]

$$\phi_{ext}^l(\hat{u}) = -\frac{1}{(2l-1)!} M_l \mathbf{P}^l \odot \nabla^{l-1} \mathbf{E}_l \quad (4.15)$$

donde \mathbf{P}^l es el tensor polinomio de Legendre de orden l, M_l , es el momento multipolar con 1 y 2 correspondientes al momento dipolar y momento cuadrupolar, respectivamente, y \mathbf{E}_l es el campo externo para cada momento. De las ecuaciones (4.14, 4.15) es natural asociar $\Delta \chi_{max}^l$ con $\frac{1}{(2l-1)!} M_l$, \mathbf{Q}^l con $\langle \mathbf{P}^l \rangle$ y \mathbf{F}^l con $\nabla^{l-1} \mathbf{E}_l$. ∇^{l-1} representa $\nabla \nabla \cdots \nabla$ es decir $l-1$ veces el operador, que cuando se aplica a la fuerza externa da un tensor de orden l.



Por otro lado sabemos que podemos relacionar la parte macroscópica y la microscópica a través de los promedios de ensamble. Dicha relación la podemos obtener a través de la solución a la ecuación de Smoluchowski.

Partiendo del parámetro de orden 2 y haciendo una aproximación a campos pequeños, llegamos a:

$$\langle P_2 \rangle = -\frac{32}{735}\pi\rho^*\beta^2\Theta^3\left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5}\right)^2 \pm E\left[\frac{1}{15} + \frac{1}{71}\pi\beta^2\Theta^3\left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5}\right)^2\right] \quad (4.16)$$

el parámetro de orden 2 nos proporciona la curva de magnetización del sistema, de esta curva obtenemos la susceptibilidad magnética anisótropa, que es la pendiente de la curva de magnetización a campos pequeños, haciendo un desarrollo en serie de Taylor a campos pequeños de la ecuación (4.16), determinamos la Susceptibilidad Magnética Anisotrópica es:

$$\chi = \pm\frac{1}{15} \pm \frac{1}{71}\pi\beta^2\Theta^3\left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5}\right)^2 \quad (4.17)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, σ es el diámetro de las partículas coloidales, Θ es el momento cuadrupolar y ρ^* es la densidad de las partículas adimensional. El signo positivo y negativo de la susceptibilidad corresponden al gradiente positivo y negativo del campo respectivamente, i.e., corresponden a la orientación de las partículas de manera paralela y perpendicular al campo.

Capítulo 5

Resultados

Consideramos un sistema coloidal formado por N esferas duras en equilibrio térmico a una temperatura (T) y contenido en un volumen (V); que se encuentra en fase isotrópica; cada partícula coloidal es de diámetro σ y tiene un cuadrupolo en su centro de masa. Dicho sistema es expuesto a un campo externo; que al interactuar con las partículas coloidales, las ordena y produce un cambio de fase; pasando el sistema de una fase isotrópica a una nemática axial o normal.

Un estado de equilibrio está caracterizado por la densidad de número adimensional $\rho^* = \rho\sigma^3$ ($\rho^* = 0,005$) y $\Theta^{*2} = \beta\Theta^2/\sigma^5 = 0,4$, donde Θ momento cuadrupolar y β es el inverso de la energía térmica, con k_B la constante de Boltzmann. El campo externo adimensional aplicado está definido como $E_Q^* = \frac{1}{2}\beta\Theta E_0$ y E_0 es la magnitud del campo externo.

Con la aplicación del campo externo, realizamos un estudio de la susceptibilidad magnética anisótropa, mediante el uso de la teoría de Landau-de Gennes.

5.1. Función de densidad de probabilidad

En esta sección mostramos la función de densidad de probabilidad orientacional (*pdf*) para un sistema coloidal cuadrupolar muy diluido.

Como observaremos en las *pdf*, las partículas coloidales en presencia de los campos externos se alinean perpendicular y paralelo a estos, que son descritos por los casos I y II (ecuación (3.3),(3.4)).

Función de densidad de probabilidad de un sistema diluido

En seguida presentaremos los resultados para los diferentes casos. En la Figura 5.1 se presenta la *pdf* orientacional de un sistema diluido para diferentes valores de campo externo para el caso II, en función del ángulo polar θ . Como se puede observar en la gráfica, la máxima alineación se presenta cuando el momento



cuadrupolar es paralelo o antiparalelo a la dirección del campo, es decir, para $\theta = 0$ y $\theta = \pi$, presentando una fase nemática axial simétrica.

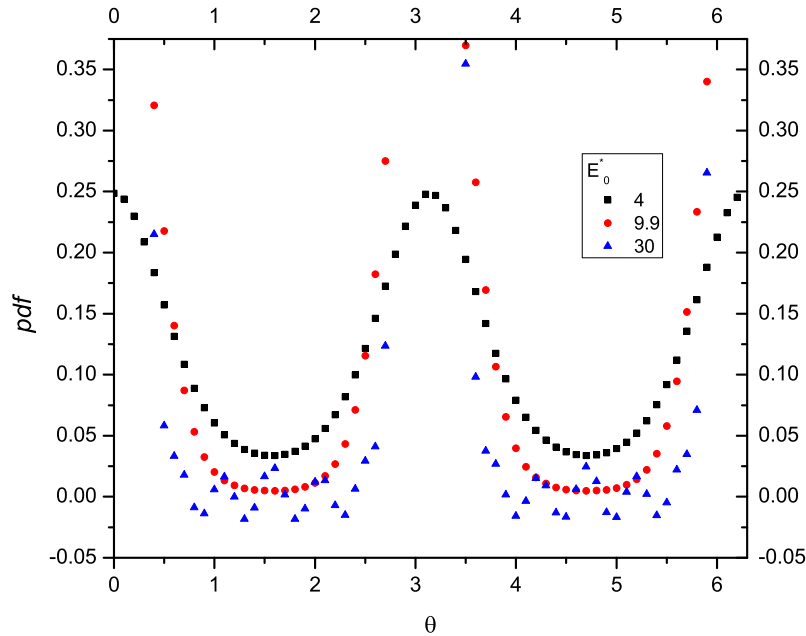


Figura 5.1: Función de densidad de probabilidad para un sistema coloidal diluido como función de θ (en radianes), para un coloide cuadrupolar para diferentes intensidades del campo. Esta orientación corresponde al caso II.

Ahora, estudiaremos el caso I, para diferentes valores de campo externo. En la Figura 5.2 se muestra que la máxima alineación se presenta cuando el momento cuadrupolar es perpendicular a la dirección del campo, es decir, para $\theta = \pi/2$ y $\theta = 3\pi/2$, presentando una fase nemática normal.

De los resultados podemos observar que el sistema presenta una fase nemática axial simétrica o normal.

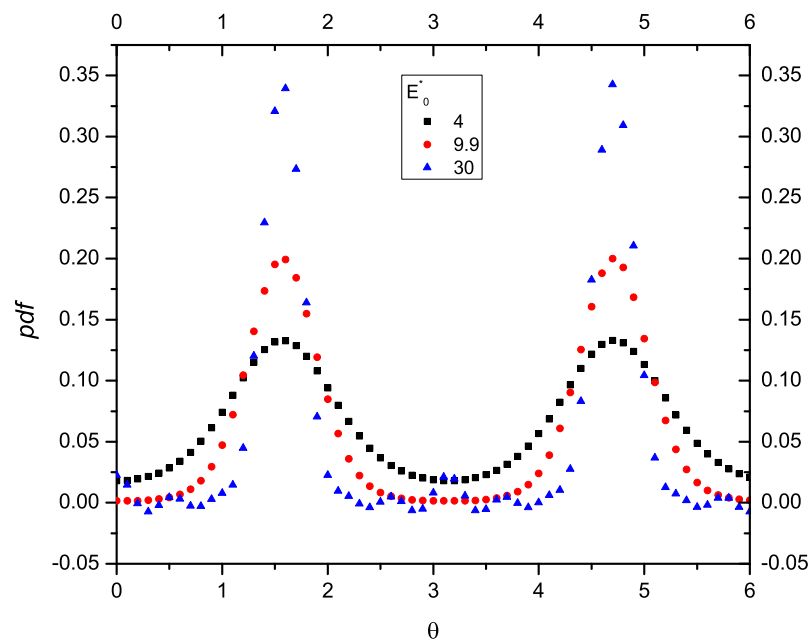


Figura 5.2: Función de densidad de probabilidad para un sistema coloidal diluido como función de θ (en radianes), para un coloide cuadrupolar para diferentes intensidades del campo. Esta orientación corresponde al caso I.



5.2. Parámetros de orden

En esta sección presentaremos los parámetros de orden que se calculan utilizando la pdf , por medio de la ecuación (4.13). Podemos calcular infinitud de parámetros, pero para nuestro propósito bastará con obtener los primeros 12, ya que como podemos observar en las Figuras 5.3 y 5.4, conforme crece el orden del parámetro, este tiende a cero.

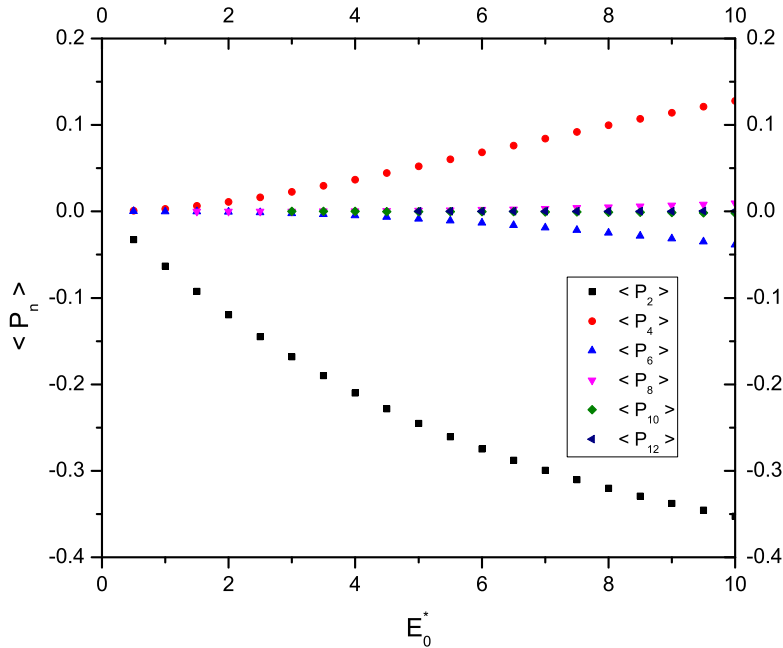


Figura 5.3: Parámetros de orden de un sistema diluido de partículas coloidales esféricas rígidas cuadrupolares en función de un campo, E_0^* , para $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} < 0$.

Notamos que para coloides cuadrupolares solo los parámetro de orden par son diferentes de cero. Para el caso I ($\nabla E < 0$) los parámetros de orden 2, 6 y 10 son negativos, mientras que los parámetros 4, 8 y 12 son positivos (vea la Figura 5.3), mientras que para el caso II ($\nabla E > 0$) todos los parámetros de orden son positivos, Figura 5.4, el signo negativo en los parámetros de orden 2, 6 y 10 del caso I es debido a que la alineación es perpendicular a la orientación del campo.

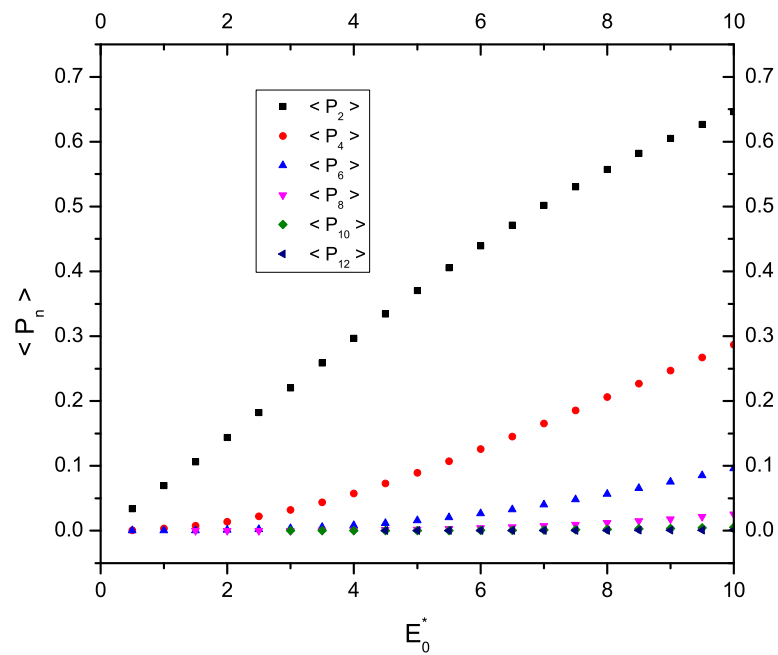


Figura 5.4: Parámetros de orden de un sistema diluido de partículas coloidales esféricas rígidas cuadrupolares en función de un campo, E_0^* , para $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} > 0$.



5.3. Susceptibilidad Magnética Anisótropa

De acuerdo a la teoría de Landau-de Gennes, podemos asociar el parámetro de orden con la magnetización. Para el caso del dipolo el parámetro de orden 1 corresponde a la magnetización [10], mientras que para cuadrupolo esta asociado con el parámetro de orden 2.

Graficamos el parámetro de orden 2 para el coloide cuadrupolar contra el campo adimensional como se indica en la Figura 5.5. La alineación de las partículas para el caso del cuadrupolo depende de la orientación del campo y el signo del gradiente.

Como podemos ver de la Figura 5.6, la velocidad de la inversión de la susceptibilidad magnética anisótropa es más rápida para el dipolo que para el cuadrupolo. Por otro lado podemos observar que el sistema presenta una susceptibilidad positiva para el caso II, Figura 5.7 y una susceptibilidad negativa para el caso I, Figura 5.8 que concuerda con la teoría de Landau de Gennes que predice una fase nemática biaxial.

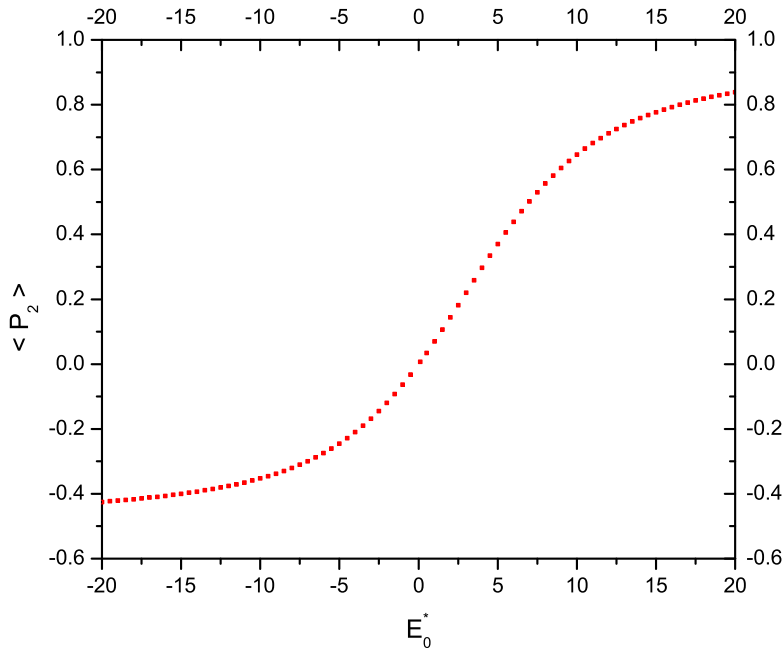


Figura 5.5: Parámetros de orden 2 como función del campo adimensional para un coloide cuadrupolar de esferas rígidas.

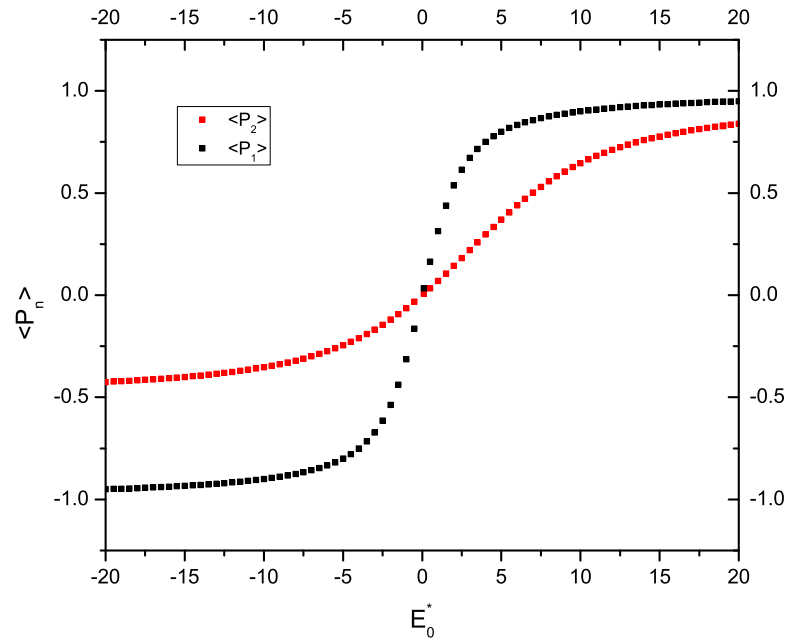


Figura 5.6: Parámetros de orden 1 y 2, como función del campo para un coloide dipolar $\langle P_1 \rangle$ y cuadrupolar $\langle P_2 \rangle$.

De las Figuras 5.7 y 5.9, podemos observar que el rango de la susceptibilidad magnética anisótropa para un sistema diluido de partículas dipolares es mayor que él para el caso de un sistema diluido de partículas cuadrupolares para diferentes valores de ρ^* , que habíamos observado en las curvas de magnetización. La Biaxialidad se presenta debido a la simetría que presenta el cuadrupolo.

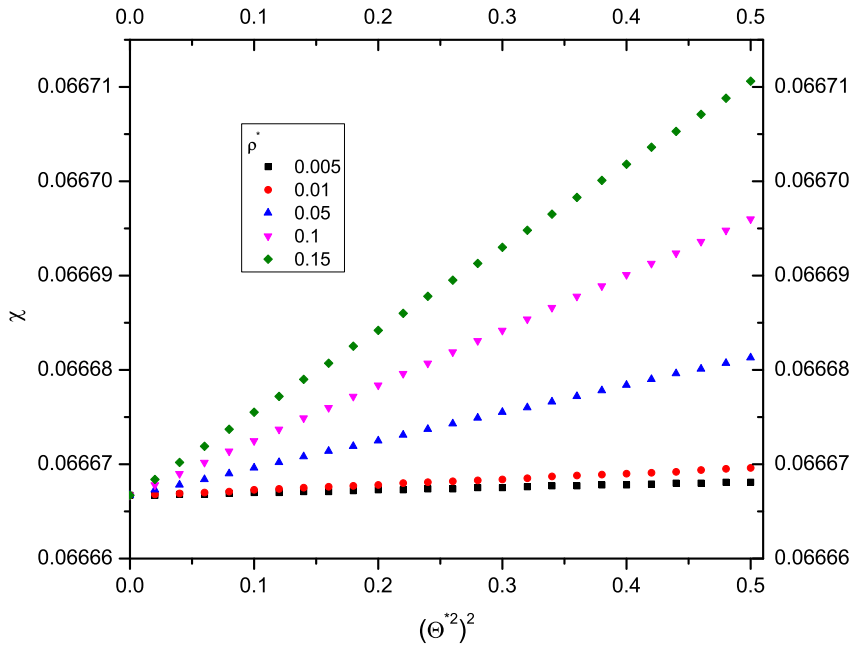


Figura 5.7: Susceptibilidad magnética anisótropa de un sistema diluido de partículas coloidales cuadrupolares como función de $(\Theta^{*2})^2$ adimensional, con $\Theta^{*2} = \beta\Theta^2/\sigma^5$

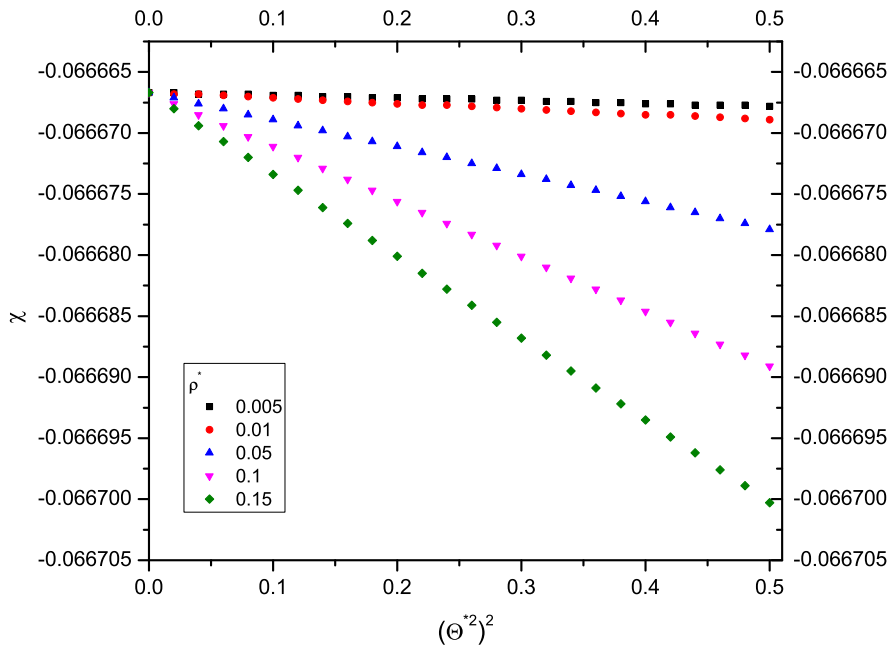


Figura 5.8: Susceptibilidad magnética anisótropa de un sistema diluido de partículas coloidales cuadrupolares como función de $(\Theta^{*2})^2$ adimensional, con $\Theta^{*2} = \beta\Theta^2/\sigma^5$.

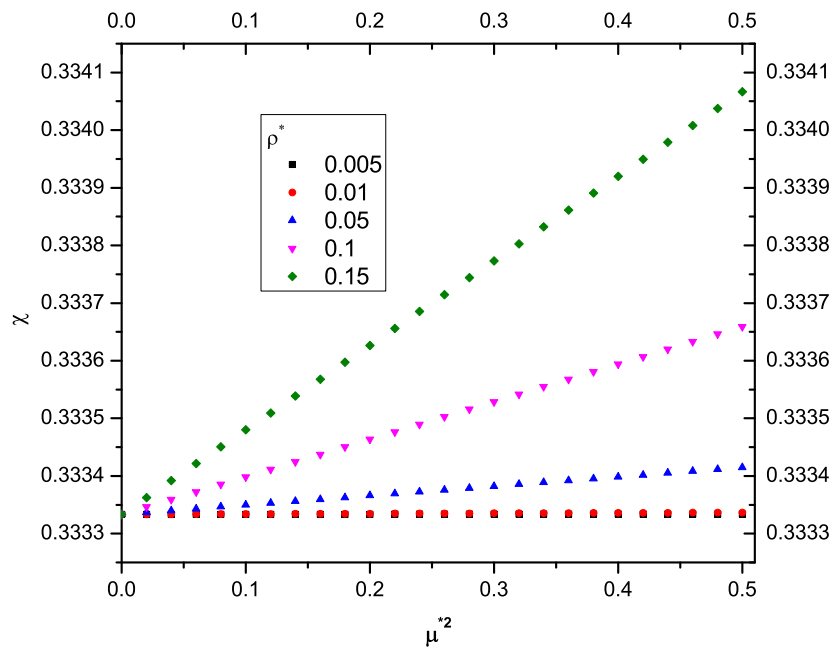


Figura 5.9: Susceptibilidad magnética anisótropa de un coloide dipolares esféricas rígidas como función de μ^{*2} , con $\mu^* = \beta\mu^2/\sigma^3$.

Conclusiones

En esta tesis, analizamos la susceptibilidad magnética anisótropa de un coloide cuadrupolar diluido en equilibrio térmico, formado por N de esferas rígidas con momento cuadrupolar, expuesto a un campo externo.

En el desarrollo de este trabajo obtuvimos la función de distribución de probabilidad orientacional (*pdf*) a través de la ecuación de Smoluchowski de equilibrio que depende del ángulo polar, a través de una serie de polinomios de Legendre, que son función del campo externo aplicado. Estos promedios de ensamble son muy importantes en la fase nemática, ya que, a través de ellos podemos obtener la fase normal, que es un caso especial de la fase biaxial, así como información de las propiedades físicas del sistema, al relacionarlos por medio de la teoría de Landau-de Gennes de la susceptibilidad magnética anisótropa con el promedio de los polinomios de Legendre con el parámetro de orden 2.

En nuestros resultados podemos observar que los parámetros de orden para el cuadrupolo son pares y que el sistema presenta una fase nemática normal, la elección del segundo parámetro de orden es el apropiado para describir adecuadamente la fase normal en el cuadrupolo, debido al comportamiento del segundo polinomio de Legendre.

Apéndices

Potencial Efectivo

El potencial efectivo que experimenta una partícula coloidal con orientación \hat{u} , debido a la presencia de las partículas coloidales restantes, está definido por:

$$V^{eff}(\hat{u}, t) = -\rho \int d\vec{r} \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) [\exp\{-\beta\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}')\} - 1] \quad (\text{A. 1})$$

donde $P(\hat{u}, t)$ es la función de densidad de probabilidad $\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}')$ es el potencial de interacción entre pares de partículas Ahora recordemos que

$$\exp\{-\beta\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}')\} = 1 - \beta\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}') + \frac{1}{2!}\beta^2\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}')^2 - \frac{1}{3!}\beta^3\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}')^3 + \dots \quad (\text{A. 2})$$

Considerando términos hasta de segundo orden y sustiyendo en la Ec. A. 1

$$\begin{aligned} V^{eff}(\hat{u}, t) &= -\rho \int d\vec{r} \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) \left[1 - \beta\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}') + \frac{1}{2!}\beta^2\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}')^2 - 1 \right] \\ &= -\rho \int d\vec{r} \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) \left[-\beta\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}') + \frac{1}{2!}\beta^2\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}')^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{A. 3})$$

Ahora tenemos que considerar el potencial cuadrupolar en la base de los armónicos esféricos:

$$\Phi(\vec{r}, \hat{u}, \hat{u}') = \sum_{m_1 m_2 m} u_1^{224}(r) C(224; m_1 m_2 m) Y_{2m_1}(\hat{u}) Y_{2m_2}(\hat{u}') Y_{4m}^{*r}(\vec{r}) \quad (\text{A. 4})$$

donde $C(224; m_1 m_2 m)$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan y $Y_{4m}^{*r}(\vec{r})$ se refiere a la orientación del vector relativo.

Sustituyendo en la Ec.A. 3

$$\begin{aligned}
 V^{eff}(\hat{u}, t) &= \rho\beta \int d\vec{r} \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) \left[\sum_{m_1 m_2 m} u_1^{224}(r) C(224; m_1 m_2 m) Y_{2m_1} Y_{2m_2} Y_{4m}^{*r} \right] \\
 &- \frac{1}{2!} \rho\beta^2 \int d\vec{r} \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) \left[\sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2 m'} (u_1^{224}(r))^2 C(224; m_1 m_2 m) \right. \\
 &\quad \left. C(224; m'_1 m'_2 m') Y_{2m_1} Y'_{2m'_1} Y_{2m_2} Y'_{2m'_2} Y_{4m}^{*r} Y'_{4m'}^{*r} \right] \\
 &= \rho\beta \sum_{m_1 m_2 m} C(224; m_1 m_2 m) \int d\vec{r} \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) u_1^{224}(r) Y_{2m_1} Y_{2m_2} Y_{4m}^{*r} \\
 &- \frac{1}{2!} \rho\beta^2 \sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2 m'} C(224; m_1 m_2 m) C(224; m'_1 m'_2 m') \\
 &\quad \int d\vec{r} \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) (u_1^{224}(r))^2 Y_{2m_1} Y'_{2m'_1} Y_{2m_2} Y'_{2m'_2} Y_{4m}^{*r} Y'_{4m'}^{*r}
 \end{aligned} \tag{A. 5}$$

Aquí $d\vec{r} = r^2 dr d\hat{u}_r$, donde $d\hat{u}_r$ es la diferencial de superficie. Resolviendo las integrales:

$$\int d\hat{u}'_r Y_{4m}^{*r} = (-1)^m \oint d\hat{u}'_r Y_{4,-m}^r = (-1)^m \sqrt{4\pi} \delta_{4,0} \delta_{-m,0} = 0 \tag{A. 6}$$

$$\int d\hat{u}'_r Y_{4m}^{*r} Y_{4m'}^{*r} = (-1)^{m'} \oint d\hat{u}'_r Y_{4,-m}^{*r} Y_{4,-m'}^r = (-1)^{m'} \delta_{4,4} \delta_{m,-m'} \tag{A. 7}$$

Esta última integral es diferente de cero solo si $-m = m'$. Así obtenemos que:

$$\begin{aligned}
 V^{eff}(\hat{u}, t) &= -\frac{1}{2!} \rho\beta^2 \sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2} C(224; m_1 m_2 m) C(224; m'_1 m'_2) \\
 &\quad \int dr \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) (u_1^{224}(r))^2 Y_{2m_1}(\hat{u}) Y'_{2m'_1}(\hat{u}) Y_{2m_2}(\hat{u}) Y'_{2m'_2}(\hat{u})
 \end{aligned} \tag{A. 8}$$

Ahora tenemos que:

$$(u_1^{224}(x))^2 = \frac{896}{27} \pi^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \frac{1}{x^{10}} \tag{A. 9}$$



donde $x = \frac{r}{\sigma}$. Integrando respecto de r y sutituyendo $r = x\sigma$:

$$\begin{aligned} \int dr (u_1^{224}(r))^2 &= \sigma^3 \int_{\sigma}^{\infty} dx x^2 (u_1^{224}(x))^2 = \sigma^3 \int_{\sigma}^{\infty} dx x^2 \left(\frac{896}{27} \pi^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \frac{1}{x^{10}} \right) \\ &= \frac{896}{27} \sigma^3 \pi^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \int_{\sigma}^{\infty} dx \left(\frac{1}{x^8} \right) = \frac{128}{27} \pi^3 \sigma^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{A. 10})$$

Sustituyendo en la Ec.A. 8:

$$\begin{aligned} V^{eff}(\hat{u}, t) &= -\frac{1}{2} \left[\frac{128}{27} \pi^3 \sigma^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \right] \rho \beta^2 \sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2} C(224; m_1 m_2 m) C(224; m'_1 m'_2) \\ &\quad \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) Y_{2m_1} Y'_{2m'_1} Y_{2m_2} Y'_{2m'_2} \\ &= -\frac{64}{27} \pi^3 \sigma^3 \rho \beta^2 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2} C(224; m_1 m_2 m) C(224; m'_1 m'_2) \\ &\quad \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) Y_{2m_1} Y'_{2m'_1} Y_{2m_2} Y'_{2m'_2} \\ &= -\frac{64}{27} \pi^3 \sigma^3 \rho \beta^2 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2} C(224; m_1 m_2 m) C(224; m'_1 m'_2) \\ &\quad Y_{2m_1} Y_{2m_2} \int d\hat{u}' P(\hat{u}', t) Y'_{2m'_1} Y'_{2m'_2} \end{aligned} \quad (\text{A. 11})$$

$$\begin{aligned} V^{eff}(\hat{u}, t) &= -\frac{64}{27} \pi^3 \sigma^3 \rho \beta^2 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2} C(224; m_1 m_2 m) \\ &\quad C(224; m'_1 m'_2) Y_{2m_1} Y_{2m_2} < Y'_{2m'_1} Y'_{2m'_2} > \end{aligned} \quad (\text{A. 12})$$

Finalmente, expandiendo las sumatorias llegamos a:

$$\begin{aligned} V^{eff}(\hat{u}, t) &= -\frac{64}{27} \pi^3 \sigma^3 \rho \beta^2 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \left[\frac{9}{16} + \frac{45}{196} P_2(\cos \theta) < P_2(\cos \theta) > \right. \\ &\quad \left. + \frac{9}{784} P_4(\cos \theta) < P_4(\cos \theta) > \right] \end{aligned} \quad (\text{A. 13})$$

Simplificando finalmente llegamos a:

$$\begin{aligned} V^{eff}(\hat{u}, t) &= -\frac{4}{3} \pi^3 \sigma^3 \rho \beta^2 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \left[1 + \frac{20}{49} P_2(\cos \theta) < P_2(\cos \theta) > \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{49} P_4(\cos \theta) < P_4(\cos \theta) > \right] \end{aligned} \quad (\text{A. 14})$$

Gamma

Gamma es definida como:

$$\gamma_{lm} = -\beta \int d\hat{u}_1 \left[P^0(\hat{u}_1) \oint d\hat{u}_2 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) P^0(\hat{u}_2) \cdot \hat{R} Y_{lm}^*(\hat{u}_1) \right] \quad (\text{B. 1})$$

donde

$$\vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = - \int d\vec{r} \left[\hat{R}_1 \Phi_{MP} \right] g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) \quad (\text{B. 2})$$

para el coloide cuadrupolar:

$$g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2) = e^{-\beta \Phi_{MP}} \quad (\text{B. 3})$$

donde

$$\Phi_{MP} = \sum_{m_1, m_2, m} u_{QQ}^{224}(r) C(224; m_1 m_2 m) Y_{2m_1}^1 Y_{2m_2}^2 Y_{4m}^{*r} \quad (\text{B. 4})$$

con

$$u_{QQ}^{224}(r_{ij}) = \frac{8\pi}{3} \sqrt{\frac{14\pi}{3}} \frac{\Theta^2}{r_{ij}^5}$$

Primero calculemos $\vec{\tau}$; para ello hagamos un desarrollo en series de Taylor para $g(\vec{r}, \hat{u}_1, \hat{u}_2)$:

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

A primer orden tenemos que la torca es:

$$\vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = - \int d\vec{r} \left[\hat{R}_1 \Phi_{MP} \right] [1 - \beta \Phi_{MP}] \quad (\text{B. 5})$$

sustituyendo B. 4 en B. 5:



$$\begin{aligned}
 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) &= - \int d\vec{r} \left[\hat{R}_1 \Phi_{MP} \right] + \beta \int d\vec{r} \left[\hat{R}_1 \Phi_{MP} \right] [\Phi_{MP}] \\
 &= -C(224; 000) \int d\vec{r} u_{QQ}^{224}(r) \left[\hat{R}_1 Y_{20}^1 \right] Y_{20}'^2 Y_{40}^r \\
 &\quad + \beta C(224; 000) \int d\vec{r} u_{QQ}^{224}(r) \left[\hat{R}_1 \Phi_{MP} \right] Y_{20}'^1 Y_{20}'^2 Y_{40}^r
 \end{aligned} \tag{B. 6}$$

Calculemos la primera integral:

$$\begin{aligned}
 \int d\vec{r} u_{QQ}^{224}(r) \left[\hat{R}_1 Y_{20}^1 \right] Y_{20}'^2 Y_{40}^r &= \iint r^2 dr d\hat{u}_r u_{QQ}^{224}(r) \left[\hat{R}_1 Y_{20}^1 \right] Y_{20}'^2 Y_{40}^r \\
 &= \int r^2 dr u_{QQ}^{224}(r) \left[\hat{R}_1 Y_{20}^1 \right] Y_{20}'^2 \int d\hat{u}_r Y_{40}^r
 \end{aligned} \tag{B. 7}$$

pero

$$\int d\hat{u}_r Y_{40}^r = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi Y_{40}^r = 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{40}^r = 0 \tag{B. 8}$$

Así obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) &= \sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2 m'} \beta C(224; m_1 m_2 m) C(224; m'_1 m'_2 m') \int d\vec{r} (u_{QQ}^{224}(r))^2 \\
 &\quad \left[\hat{R}_1 Y_{2m_1}^1 \right] Y_{2m'_1}^1 Y_{2m_2}^2 Y_{2m'_2}^2 Y_{4m}^{*r} Y_{4m'}^{*r} \\
 &= \beta \sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2 m'} C(224; m_1 m_2 m) C(224; m'_1 m'_2 m') \int r^2 dr d\hat{u}_r (u_{QQ}^{224}(r))^2 \\
 &\quad \left[\hat{R}_1 Y_{2m_1}^1 \right] Y_{2m'_1}^1 Y_{2m_2}^2 Y_{2m'_2}^2 Y_{4m}^{*r} Y_{4m'}^{*r} \\
 &= \beta \sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2 m'} C(224; m_1 m_2 m) C(224; m'_1 m'_2 m') \int_\sigma^\infty r^2 dr (u_{QQ}^{224}(r))^2 \\
 &\quad \left[\hat{R}_1 Y_{2m_1}^1 \right] Y_{2m'_1}^1 Y_{2m_2}^2 Y_{2m'_2}^2 \int_0^\pi d\hat{u}_r Y_{4m}^{*r} Y_{4m'}^{*r}
 \end{aligned}$$

Primero calculemos la segunda integral:

$$\int_0^\pi d\hat{u}_r Y_{4m}^{*r} Y_{4m'}^{*r} = (-1)^{m'} \int_0^\pi d\hat{u}_r Y_{4m}^{*r} Y_{4, \underline{m}'}^r = (-1)^{m'} \delta_{44} \delta_{m \underline{m}'} \Rightarrow m' = \underline{m}$$

aquí hemos denotado a $-m' = \underline{m}'$. Ahora calculamos la primera integral, para ello sea $r = \sigma x$, entonces $dr = \sigma dx$:

$$\begin{aligned} \int_{\sigma}^{\infty} r^2 dr (u_{\underline{Q}\underline{Q}}^{224}(r))^2 &= \int_1^{\infty} \frac{dx}{\sigma} [\sigma^2 x^2] \left[\frac{896}{27} \pi^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \frac{1}{x^{10}} \right] \\ &= \sigma^3 \frac{896}{27} \pi^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \int_1^{\infty} dx \frac{1}{x^8} = \sigma^3 \frac{128}{27} \pi^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \end{aligned}$$

Así, sustituyendo tenemos:

$$\begin{aligned} \vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2) &= \beta \sigma^3 \frac{128}{27} \pi^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \sum_{m_1 m_2 m} \sum_{m'_1 m'_2} C(224; m_1 m_2 m) \\ &\quad C(224; m'_1 m'_2 \underline{m}') (-1)^{\underline{m}'} \left[\hat{R}_1 Y_{2m_1}^1 \right] Y_{2m'_1}^1 Y_{2m_2}^2 Y_{2m'_2}^2 \end{aligned}$$

Sustituyendo este resultado $\vec{\tau}(\hat{u}_1, \hat{u}_2)$ en B. 1 tenemos:

$$\begin{aligned} \gamma_{lm} &= -\beta \int d\hat{u}_1 \left[P^0(\hat{u}_1) \oint d\hat{u}_2 \left\{ \beta \sigma^3 \left(\frac{128}{27} \right) \left(\frac{18}{35} \right) \pi^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left[\hat{R}_1 Y_{22}^1 + \hat{R}_1 Y_{21}^1 + \hat{R}_1 Y_{20}^1 + \hat{R}_1 Y_{21}^1 + \hat{R}_1 Y_{22}^1 \right] + [Y_{22}^1 + Y_{21}^1 + Y_{20}^1 \right. \\ &\quad \left. + Y_{21}^1 Y_{22}^1] + [Y_{22}^2 + Y_{21}^2 + Y_{20}^2 + Y_{21}^2 + Y_{22}^2] + [Y_{22}^2 + Y_{21}^2 + Y_{20}^2 \right. \\ &\quad \left. + Y_{21}^2 + Y_{22}^2] \right\} P^0(\hat{u}_2) \cdot \hat{R} Y_{lm}^*(\hat{u}_1) \Big] \\ \gamma_{lm} &= -\beta^2 \sigma^3 \left(\frac{128}{27} \right) \left(\frac{18}{35} \right) \pi^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5} \right)^2 \int d\hat{u}_1 \left[P^0(\hat{u}_1) \hat{R} Y_{lm}^*(\hat{u}_1) \cdot \right. \\ &\quad \left\{ \left[\hat{R}_1 Y_{22}^1 + \hat{R}_1 Y_{21}^1 + \hat{R}_1 Y_{20}^1 + \hat{R}_1 Y_{21}^1 + \hat{R}_1 Y_{22}^1 \right] + [Y_{22}^1 + Y_{21}^1 + Y_{20}^1 \right. \\ &\quad \left. + Y_{21}^1 Y_{22}^1] + \oint d\hat{u}_2 [Y_{22}^2 + Y_{21}^2 + Y_{20}^2 + Y_{21}^2 + Y_{22}^2] + [Y_{22}^2 + Y_{21}^2 + Y_{20}^2 \right. \\ &\quad \left. + Y_{21}^2 + Y_{22}^2] \right\} P^0(\hat{u}_2) \Big] \end{aligned} \tag{B. 9}$$

Pero, tenemos que:

$$\begin{aligned} \hat{R} Y_{lm} &= \left[\frac{i}{2} (\sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{lm+1} + \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_{lm-1}) \right] \hat{i} \\ &\quad + \left[\frac{1}{2} (\sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{lm+1} - \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_{lm-1}) \right] \hat{j} \\ &\quad + i m Y_{lm} \hat{k} \end{aligned}$$



por lo que tenemos:

$$\hat{R}Y_{22}^1 = \frac{i}{2}(2Y_{21}^1)\hat{i} + \frac{1}{2}(2Y_{21}^1)\hat{j} - 2iY_{22}^1\hat{k}$$

$$\hat{R}Y_{21}^1 = \frac{i}{2}(\sqrt{6}Y_{20}^1 + \sqrt{4}Y_{22}^1)\hat{i} + \frac{1}{2}(\sqrt{6}Y_{20}^1 - \sqrt{4}Y_{22}^1)\hat{j} - iY_{21}^1\hat{k}$$

$$\hat{R}Y_{20}^1 = \frac{i}{2}(\sqrt{6}Y_{21}^1 + \sqrt{6}Y_{21}^1)\hat{i} + \frac{1}{2}(\sqrt{6}Y_{21}^1 - \sqrt{6}Y_{21}^1)\hat{j}$$

$$\hat{R}Y_{21}^1 = \frac{i}{2}(\sqrt{4}Y_{22}^1 + \sqrt{6}Y_{20}^1)\hat{i} + \frac{1}{2}(\sqrt{4}Y_{22}^1 - \sqrt{6}Y_{20}^1)\hat{j} + iY_{21}^1\hat{k}$$

$$\hat{R}Y_{22}^1 = \frac{i}{2}(2Y_{21}^1)\hat{i} + \frac{1}{2}(-2Y_{21}^1)\hat{j} + 2iY_{22}^1\hat{k}$$

$$\begin{aligned} \hat{R}Y_{22}^1 + \hat{R}Y_{21}^1 + \hat{R}Y_{20}^1 + \hat{R}Y_{21}^1 + \hat{R}Y_{22}^1 &= \frac{i}{2}\left[2Y_{22}^1 + (2 + \sqrt{6})Y_{21}^1 + 2\sqrt{6}Y_{20}^1\right. \\ &+ (2 + \sqrt{6})Y_{21}^1 + 2Y_{22}^1\left.]\hat{i} + \frac{1}{2}\left[-2Y_{22}^1 + (2 - \sqrt{6})Y_{21}^1 - (2 - \sqrt{6})Y_{21}^1 + 2Y_{22}^1\right]\hat{j} \\ &+ i\left[-2Y_{22}^1 - Y_{21}^1 + Y_{21}^1 + 2Y_{22}^1\right]\hat{k} \end{aligned}$$

$$\hat{R}Y_{l0}^* = \hat{R}Y_{l0} = \frac{i}{2}\sqrt{l(l+1)}(Y_{l1} + Y_{l\bar{1}}) + \frac{1}{2}\sqrt{l(l+1)}(Y_{l1} + Y_{l\bar{1}})$$

$$\begin{aligned} \left[\hat{R}Y_{22}^1 + \hat{R}Y_{21}^1 + \hat{R}Y_{20}^1 + \hat{R}Y_{21}^1 + \hat{R}Y_{22}^1\right] \cdot \hat{R}Y_{l0}^* &= -\sqrt{l(l+1)}Y_{21}^1Y_{l\bar{1}}^1 - \sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{l(l+1)}Y_{20}^1Y_{l1} \\ &- \sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{l(l+1)}Y_{21}Y_{l\bar{1}} - \sqrt{l(l+1)}Y_{22}Y_{l\bar{1}} - \sqrt{l(l+1)}Y_{22}Y_{l1} - \sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{l(l+1)}Y_{21}Y_{l1} - \\ &\sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{l(l+1)}Y_{20}Y_{l1} - \sqrt{l(l+1)}Y_{21}Y_{l1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left[\hat{R}Y_{22}^1 + \hat{R}Y_{21}^1 + \hat{R}Y_{20}^1 + \hat{R}Y_{21}^1 + \hat{R}Y_{22}^1\right] \cdot \hat{R}Y_{l0}^* &= -\sqrt{l(l+1)}Y_{21}^1Y_{l\bar{1}}^1 - \sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{l(l+1)}Y_{20}^1Y_{l1} \\ &- \sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{l(l+1)}Y_{21}Y_{l\bar{1}} - \sqrt{l(l+1)}Y_{22}Y_{l\bar{1}} - \sqrt{l(l+1)}Y_{22}Y_{l1} - \sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{l(l+1)}Y_{21}Y_{l1} - \\ &\sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{l(l+1)}Y_{20}Y_{l1} - \sqrt{l(l+1)}Y_{21}Y_{l1} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación B. 9:

$$\begin{aligned}
 \gamma_{lm} = & -\beta^2 \sigma^3 \left(\frac{128}{27}\right) \left(\frac{18}{35}\right) \pi^3 \left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5}\right)^2 \int d\hat{u}_1 [Y_{22}^1 + Y_{21}^1 + Y_{20}^1 + Y_{21}^1 Y_{22}^1] [-\sqrt{l(l+1)} Y_{21}^1 Y_{l1}^1 \\
 & -\sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{l(l+1)} Y_{20}^1 Y_{l1}^1 - \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{l(l+1)} Y_{21}^1 Y_{l1}^1 - \sqrt{l(l+1)} Y_{22}^1 Y_{l1}^1 \\
 & -\sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{l(l+1)} Y_{21}^1 Y_{l1}^1 - \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{l(l+1)} Y_{20}^1 Y_{l1}^1 - \sqrt{l(l+1)} Y_{21}^1 Y_{l1}^1] + \oint d\hat{u}_2 [Y_{22}^2 + Y_{21}^2 \\
 & + Y_{20}^2 + Y_{21}^2 + Y_{22}^2] + [Y_{22}^2 + Y_{21}^2 + Y_{20}^2 + Y_{21}^2 + Y_{22}^2] \} P^0(\hat{u}_2) \Big]
 \end{aligned}
 \tag{B. 10}$$

Bibliografía

- [1] Doi, M. (2015). *Soft matter physics*. Oxford, England: Oxford University Press.
- [2] Fernández Tejero, C. (2004). *Transición orientacional en modelos de cristales líquidos*. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid.
- [3] Jones, R. A. L. (2002). *Soft Condensed Matter*. Oxford, England: Oxford Master Series in Physics.
- [4] Ramírez Sánchez, R., Ruiz Estrada, H., Alarcón Waess, O. (2012). Orientational distribution for dipolar and quadrupolar colloids driven by an external field. *Revista Mexicana de Física*, 58, 104-112.
- [5] Ramírez Sánchez, R., Ruiz Estrada, H., Alarcón Waess, O. (2013). Anisotropic magnetic susceptibility of exotic nematics in multipolar hard spherical colloids. *Chemical Physics Letters*, 556, 320-324.
- [6] Singh, S. (1999). Phase transitions in liquid crystals. *Physics Reports*, 324, 107-269.
- [7] Dhont, J. K. G. (2003). *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science.
- [8] De Gennes, P. G., Prost, J. (1993). *The Physics of Liquid Crystals* (2nd ed.). Oxford, England: Clarendon Press.
- [9] Ramírez Sánchez, R. (2012). *Propiedades orientacionales en cristales coloidales multipolares* (Tesis de doctorado). Puebla, México: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [10] Contreras Espíritu, A. (2015). *Susceptibilidad Magnética en un Coloide Dipolar: Aproximación de Boltzmann y MSA multipolares* (Tesis de licenciatura). Puebla, México: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [11] Luckhurst, J. R., Sluckin, T. J. (2015). *Biaxial Nematic Liquid Crystals, Theory, Simulation, and Experiment*. New York City, United States: Wiley.
- [12] Barbero, G., Evangelista, L.R. (2006). *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*. United Kingdom, London: Taylor y Francis Group.



- [13] Dhont, J. K. G. (2015). Lecture Notes of the 46th IFF Spring School 2015. Jülich, Germany: Forschungszentrums Jülich.
- [14] Vedmedenko, E. Y., Mikuszeit, N. (2008). Multipolar Ordering in Electro- and Magnetostatic Coupled Nanosystems. *ChemPhysChem*, 9, 1222-1240.
- [15] Gray, C., Gubbins K. *Theory of molecular fluids* (1984). Oxford, England Oxford University Press.
- [16] Oswald, P., Pieranski, P. (2005). *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments Liquid Crystals Series*. Translated by Doru Constantin. United Kingdom, London: Taylor y Francis Group.
- [17] Gompper, G., Schick, M. (2006). *Soft Matter*. New York City, United States: Wiley.
- [18] www.wolframalpha.com