



TRANSICIÓN DE FASE ISÓTROPO-NEMÁTICO EN UN COLOIDE DIPOLAR MUY DILUIDO

Honorina Ruiz Estrada^a, Jovana Fernández Tecuapacho^a, Juan Nieto Frausto^a, Olegario Alarcón Waess^b,

^aBenemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla., hruizestrada@gmail.com, jfrausto@fcfm.buap.mx

^bUniversidad de las Américas Puebla, Puebla, Puebla, olegario.alarcon@udlap.mx

RESUMEN:

En este trabajo se aplica la teoría de Landau-de Gennes¹ para estudiar el cambio de fase isotropo-nemático de coloides dipolares altamente diluidos expuestos a un campo externo. Esta teoría propone escribir a la energía libre de exceso de una fase ordenada como una perturbación (en un único parámetro de orden) con respecto a otra de menor orden.

Usando la energía libre y relaciones termodinámicas apropiadas, se puede calcular, por ejemplo, la capacidad calorífica y la susceptibilidad. Para relacionar las variables de estado con promedios en la escala molecular, proponemos que la susceptibilidad del sistema es igual al promedio de ensamble de la fluctuación del polinomio de Legendre de orden uno (a números de onda pequeños). Usamos esta propuesta y derivamos la energía libre de exceso, en la transición de fase isotropo-nemática, inducida por un campo magnético en un coloide dipolar altamente diluido. En este caso, la propiedad de estructura estática promedio orientacional depende de los parámetros de orden uno y dos, que se obtienen del formalismo de la ecuación de Smoluchowski². Se requerirá proponer una cerradura entre estos dos parámetros de orden. Nosotros asociamos al parámetro de orden uno con el de la escala termodinámica y obtenemos la susceptibilidad y la capacidad calorífica del sistema³.

1. INTRODUCCIÓN:

El cambio de fase isotropo-nemático en un coloide formado por partículas que además de su tamaño y masa tengan orientación se logra ya sea cambiando su estado de equilibrio, variando los parámetros del potencial de interacción a pares o aplicando campos externos como son campos magnéticos o flujos. Desde el punto de vista teórico los sistemas más sencillos de estudiar son sistemas coloidales formados por esferas con alguna propiedad vectorial en su centro de masa o moléculas lineales. Para estos modelos, y desde un punto de vista microscópico, el cambio de fase está controlado por el promedio de ensamble de un polinomio de Legendre específico. Por ejemplo, si hablamos de esferas con un momento dipolar en su centro de masa, el polinomio de Legendre involucrado es el primero y si se trata de rodillos duros, es el segundo. Desde el punto de vista termodinámico, el cambio de fase se describe usando un potencial termodinámico apropiado. El reto es cómo relacionar los promedios de ensamble con el potencial termodinámico idóneo.

Considere ahora que se tiene un coloide en presencia de un campo externo f^* . La transformada de Legendre de la energía libre de Helmholtz por partícula escalada, Φ , que cambia la variable η por su conjugada f^* es,

$$\Phi' = \Phi - f^* \eta \quad (1)$$

En esta ecuación, $f^* \equiv \beta \mu f$, donde f es la magnitud del campo aplicado, $\beta^{-1} = k_B T$ y μ la magnitud de la propiedad de orientación de una partícula, como por ejemplo, su momento magnético. Además, η y f^* son variables conjugadas. La expresión para η es,



$$\eta = - \left(\frac{\partial}{\partial f^*} \Phi' \right)_{T,V} \quad (2)$$

Ahora, la susceptibilidad del sistema, $\chi^* = \chi/\chi_0$, es la razón de cambio del parámetro de orden con respecto al campo aplicado, en el límite $f^* \rightarrow 0$

$$\chi^* = \left(\frac{\partial}{\partial f^*} \eta \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial^2}{\partial f^{*2}} \Phi' \right)_{T,V} \quad (3)$$

La última igualdad se obtiene considerando la ecuación (2). χ_0 es la susceptibilidad del sistema en la fase isotrópica. Además, la capacidad calorífica a volumen y f^* constantes es,

$$\frac{C_{V,f^*}}{Nk_B} = -\beta^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \Phi' \right)_{V,f^*} \quad (4)$$

Una vez que se conozca el potencial termodinámico Φ' se pueden obtener las propiedades termodinámicas del coloide e identificar el cambio de fase isotropo-nemático. En este trabajo se considera un coloide dipolar muy diluido, se recurre a la teoría de Landau-de Gennes y se expresa a Φ' en términos del parámetro microscópico de orden uno que controla el cambio de fase isotropo-nemático.

En la siguiente sección se presenta el marco teórico de este trabajo. En la sección 3 presentamos nuestros resultados y finalizamos con las conclusiones, donde damos las perspectivas del presente trabajo.

2. TEORÍA

De acuerdo a la teoría de Landau-de Gennes, la energía libre de exceso de Helmholtz del fluido dipolar expuesto a un campo externo está dada como una serie de potencias en el parámetro de orden, η , que controla el cambio de fase isotropo-nemático,

$$\Delta\Phi \equiv \Phi - \Phi_0(T, V) = \sum_{i=1} \alpha_i(T, V) \eta^i \quad (5)$$

donde $\Phi_0(T, V)$ es la energía libre de la fase isotrópica. Además, $\eta = 1$ en la fase ordenada y cero en la de referencia.

Para relacionar las propiedades de la escala termodinámica con aquellas de la escala coloidal, consideramos que η es igual promedio de ensamble del primer polinomio de Legendre, conocido como "el parámetro de orden uno". Así que $\langle p_1(\cos \theta) \rangle$ es una variable de estado, en la que θ es el ángulo que forma el vector unitario que indica la orientación de la partícula con respecto a \vec{f} y el símbolo $\langle \dots \rangle$ indica promedio de ensamble usando la densidad de probabilidad de un cuerpo, propiedad que obtenemos usando el formalismo de Smoluchowski².

Otra consideración es que la susceptibilidad del coloide dipolar es igual al promedio de ensamble de la fluctuación primer polinomio de Legendre alrededor de su valor promedio,

$$\chi^* = F(k=0) \quad (6)$$

De las ecuaciones (1), (3) y (6) se concluye,

$$-F(k=0) = \left(\frac{\partial^2}{\partial f^{*2}} [\Delta\Phi - f^*\eta] \right)_{T,V} \quad (7)$$

Y de la propuesta de Landau-de Gennes, ecuación (5), se obtiene

$$-F(k=0) = \left[\left(\frac{\partial \eta}{\partial f^*} \right)_{T,V} \right]^2 \sum_{i=1} i(i-1) \alpha_i \eta^{i-2} + \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial f^{*2}} \right)_{T,V} \sum_{i=1} i \alpha_i \eta^{i-1} - 2 \left(\frac{\partial \eta}{\partial f^*} \right)_{T,V} - f^* \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial f^{*2}} \right)_{T,V} \quad (8)$$

Se observa que una vez que se determine η , de consideraciones microscópicas, esta expresión para $F(k=0)$, conduce al sistema de ecuaciones que deberá resolverse para determinar las $\alpha_i(V, T)$.



3. RESULTADOS

Consideramos el caso especial de un coloide dipolar suficientemente diluido, de tal manera que el cambio de fase isotropo-nemático ocurre por la aplicación de un campo externo, $f^* \equiv \beta \mu B$ donde B es la magnitud del campo magnético aplicado. Por lo tanto, el problema de muchos cuerpos se reduce al de uno expuesto al campo externo. En estas condiciones el parámetro de orden involucrado en $\Delta\Phi$ se debe exclusivamente al campo externo.

Se puede demostrar que la auto-correlación de las fluctuaciones del primer polinomio de Legendre evaluado en número de onda cero es³,

$$F(k=0) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \langle p_2 \rangle - \langle p_1 \rangle^3 \quad (9)$$

donde $p_1(x) = x$ y $p_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ son, respectivamente, el primero y el segundo polinomio de Legendre. Para calcular los promedios de ensamble de estos dos polinomios se requiere la función de densidad orientacional de un dipolo que se obtiene usando la ecuación de Smoluchowski para una partícula coloidal en presencia de un campo magnético. Los resultados son:

$$\langle p_1 \rangle = \frac{1}{f^* (\exp\{2f^*\} - 1)} (1 + f^* + (f^* - 1) \exp\{2f^*\}) \quad (10)$$

$$\langle p_2 \rangle = -\frac{1}{f^* (\exp\{2f^*\} - 1)} (3(1 + f^*) + f^{*2} - [3(1 - f^*) + f^{*2}] \exp\{2f^*\}) \quad (11)$$

Para escribir a $F(k=0)$ sólo en términos $\langle p_1 \rangle$ se dibuja a $\langle p_2 \rangle$ en función de $\langle p_1 \rangle$ y se ajusta la curva resultante; se obtiene,

$$\langle p_2 \rangle = a_4 \langle p_1 \rangle^4 - a_3 \langle p_1 \rangle^3 + a_2 \langle p_1 \rangle^2 - a_1 \langle p_1 \rangle + a_0 \quad (12)$$

donde,

$$a_4 = 1.07514, a_3 = 1.00780, a_2 = 0.99333, a_1 = 0.05135, a_0 = 0.00104 \quad (13)$$

Se sustituye la ecuación (12) en la (9) y se obtiene,

$$-F(k=0) = -b_0 + b_1 \langle p_1 \rangle - b_2 \langle p_1 \rangle^2 + b_3 \langle p_1 \rangle^3 - b_4 \langle p_1 \rangle^4 \quad (14)$$

donde

$$b_0 = (1 + 2)a_0/3, b_1 = 2a_1/3, b_2 = 2a_2/3 - 1, b_3 = 2a_3/3, b_4 = 2a_4/3 \quad (14a)$$

Ahora, como la potencia cuarta es la más alta en $\langle p_1 \rangle$ que aparece en la ecuación (14), en la ecuación (9) el subíndice i toma únicamente los valores de 1 a 6. La expresión resultante es,

$$-F(k=0) = -w + f_2 \alpha_1 + 2f_1^2 \alpha_2 + [2f_2 \alpha_2 + 6f_1^2 \alpha_3] \langle p_1 \rangle + [3f_2 \alpha_3 + 12f_1^2 \alpha_4] \langle p_1 \rangle^2 + [4f_2 \alpha_4 + 20f_1^2 \alpha_5] \langle p_1 \rangle^3 + [5f_2 \alpha_5 + 30f_1^2 \alpha_6] \langle p_1 \rangle^4 + 6f_2 \alpha_6 \langle p_1 \rangle^5 \quad (15)$$

donde con f_1 y f_2 son, respectivamente, la primera y segunda derivada de $\langle p_1 \rangle$ con respecto a f^* y $w(f^*) = 2f_1 + f^* f_2$.

El sistemas de ecuaciones para las α_i se obtienen comparando las ecuaciones (14) y (15); se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones,

$$-b_0 = -w + f_2 \alpha_1 + 2f_1^2 \alpha_2 \quad (16a)$$

$$b_1 = 2f_2 \alpha_2 + 6f_1^2 \alpha_3 \quad (16b)$$

$$-b_2 = 3f_2 \alpha_3 + 12f_1^2 \alpha_4 \quad (16c)$$

$$b_3 = 4f_2 \alpha_4 + 20f_1^2 \alpha_5 \quad (16d)$$

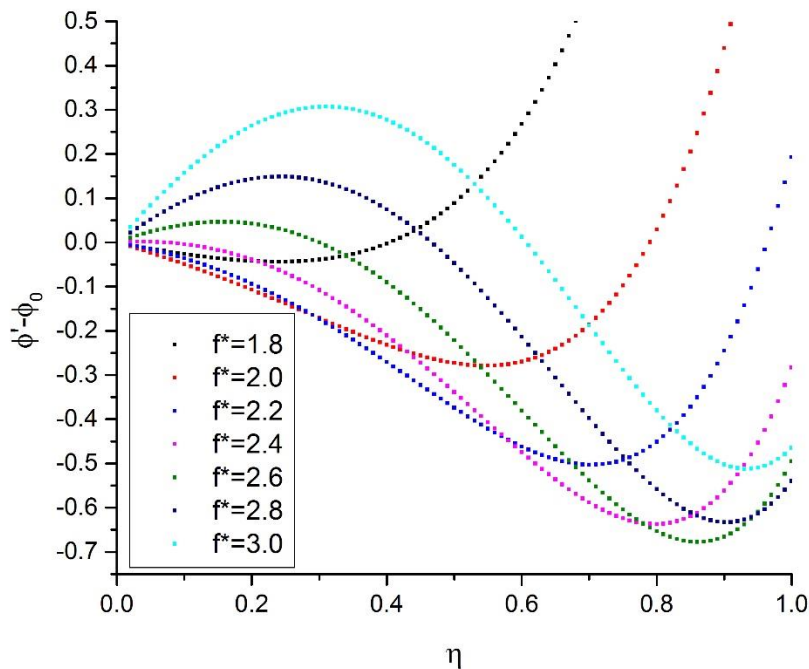
$$-b_4 = 5f_2 \alpha_5 \quad (16e)$$

Este sistema de ecuaciones se resuelve usando un paquete de algebra simbólica y se obtienen expresiones explícitas para las α_i involucradas. De esta manera se determina la expresión para $\Delta\Phi$ y como consecuencia para $\Delta\Phi' = \Phi' - \Phi_0 = \Delta\Phi - f^* \langle p_1 \rangle$

En la siguiente figura se presenta al potencial termodinámico $\Delta\Phi'$ como función del primer parámetro de orden, $\langle p_1 \rangle \equiv \eta$ para de diferentes valores de $f^* = 1/T^*$ con $T^* = T/T_0$ y $T_0 \equiv \mu B/k_B$. Nosotros encontramos que para $f^* < 1.71$, $\Delta\Phi'$ es una función estrictamente creciente del primer



parámetro de orden. En $f^* = 1.71$, el potencial de exceso $\Delta\Phi'$ presenta un mínimo en $\eta = 0.0217$ de valor -0.0004 y a medida que el valor de f^* se incrementa, la magnitud de la η_c tiende a 1. Por ejemplo, para $f^* = 2.0$, $\eta_c = 0.5470$ y $\Delta\Phi' = -0.2789$. Si se sigue incrementando el valor de f^* , aparece primero un máximo de $\Delta\Phi'$ seguido de un mínimo. Por ejemplo, para $f^* = 2.4$, $\Delta\Phi'$ tiene un máximo de valor (0.0016) en $\eta_{max} = 0.0360$ y un mínimo de magnitud (-0.6372) en $\eta_{min} = 0.7984$. Los máximos de $\Delta\Phi'$ corresponden a estados de equilibrio de inestabilidad y los mínimos a estados de equilibrio estables. En el caso de partículas coloidales sin orientaciones, Dhont² asegura que en la región de estados de equilibrio inestables se llegan a formar geles. La propuesta de Landau-de Gennes para la energía libre de exceso de Helmholtz está formulada para detectar el cambio de fase isotropo-nemático y no está en posibilidad de adentrarse en la fase nemática del coloide, por lo que debe tenerse cuidado al aplicarse.



4. CONCLUSIONES

En otro trabajo consideraremos coloides dipolares concentrados expuestos a un campo magnético y determinaremos la capacidad calorífica a volumen y campo externo constantes. En este caso, se requerirá la función de correlación par. Nosotros consideramos la propuesta de R. Schilling⁴ para las proyecciones de la función de correlación directa. Estamos buscando si la capacidad calorífica presenta el punto Lambda en el cambio de fase isotropo-nemático. En el caso particular que revisamos en este trabajo no observamos este comportamiento.

BIBLIOGRAFÍA

1. A Modern Course in Statistical Physics, Linda E Reichl, Third Edition, Wiley-VCH (2009).
2. An introduction to dynamics of colloids, Jan K.G. Dhont, Elsevier (1996).



3. Anisotropic magnetic susceptibility of exotic nematics in multipolar hard spherical colloids, R Ramírez-Sánchez, H Ruiz-Estrada, O Alarcón-Waess, Chem. Phys. Letts, 556, 320 (2013).
4. Mode coupling approach to the ideal glass transition of molecular liquids: linear molecules, Rolf Schilling and Thomas Scheidsteger, Phy. Rev. E, 56, 2932 (1997).