

Cinética de separación de fases de esferas duras y cristales líquidos

Serrato García Erick Felipe

Lunes 24 de Julio 2017

Vo. Bo. *[Signature]*
Dr. Orlando Guzmán
López

Introducción

En los cursos básicos de nivel primaria se nos dio a conocer que la materia puede ser encontrada en 3 estados de la materia(sólido, líquido y gas), aunque en realidad existen muchos más estados de la materia, el cristal líquido(CL) es uno de ellos y posee características de las fases líquidas y cristalinas.

Trabajando con los CL es posible manipular que estos se encuentren en fases isotropas(temperaturas altas) o anisotropas(bajas temperaturas). En la fase isotropa no importa la dirección en la que se mida ya que siempre se encontrará el sistema desordenado, en la fase anisótropa se forma una orientación homogénea que en nuestro interés es la fase nemática, el CL puede ser mezclado con otras concentraciones como pueden ser polímeros o nanopartículas, al manipular los cambios de fase las propiedades de las concentraciones pueden verse afectadas.

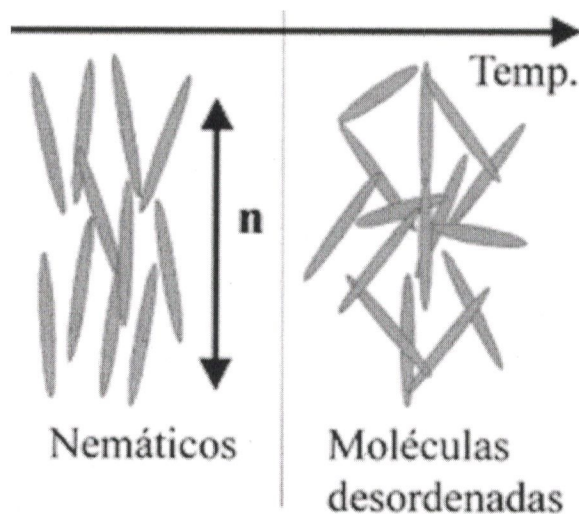


Figure 1: CL pasando de nemático a isotrópico con el aumento de temperatura

Objetivo

Tomaremos un CL en su fase isotrópica el cuál contiene inmersa una concentración de nanopartículas(NP) que en principio se encuentran dispersas dentro de él, a medida que la temperatura disminuye el CL entra a una fase nemática, esto afecta a la concentración de NP, las cuales se espera comiencen a segregarse. Utilizaremos el modelo de energía libre de *Landau – DeGennes* para CL con NP, cambiaremos el término de energía libre de las nanopartículas por el de esferas duras de *Carnahan – Starling* con ello obtendremos los respectivos cálculos para encontrar las ecuaciones dinámicas del CL y las NP los cuales serán simulados para verificar que nuestro modelo se apegue al comportamiento en el experimento.

Transición del Cristal Líquido

Como ya mencionamos el CL puede encontrarse en una fase isotrópica o nemática, es posible encontrar bajo que condiciones ocurre esto a través de la energía libre de *Landau – DeGennes* para un CL sin concentración.

Consideremos el término de energía libre del CL y su derivada en ϕ , al tener estas dos ecuaciones podemos resolver para encontrar los valores críticos que nos dirán en donde ocurre la transición:

$$\frac{r}{2}\phi^2 - \frac{W}{3}\phi^3 + \frac{u}{4}\phi^4 = 0 \quad (1)$$

$$r\phi - W\phi^2 + u\phi^3 = 0 \quad (2)$$

Resolviendo el sistema tenemos los valores críticos $\phi_c = \frac{2W}{3u}$ y $r_c = \frac{2W^2}{9u}$, el valor de ϕ_c es justamente el punto en donde ocurre la transición a fase nemática[2]:

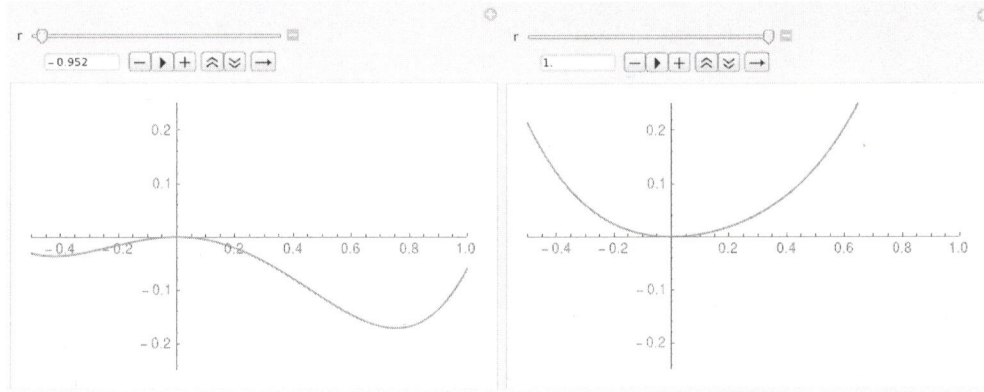


Figure 2: Para bajas temperaturas tenemos un nemático(primer gráfico), a altas temperaturas tenemos isotrópico(segunda gráfico)

Modelo

El modelo a modificar es la energía libre para cristales líquidos de *Landau–DeGennes* con concentración de NP, la ecuación de energía libre está dada cómo sigue.

$$\mathfrak{S} = \int d\vec{r} \left\{ \frac{r}{2}\phi^2 - \frac{W}{3}\phi^3 + \frac{u}{4}\phi^4 + \frac{\alpha}{2}\phi^2 c + \frac{\omega}{2}c^2 + \frac{\kappa}{2}|\nabla\phi|^2 \right\} \quad (3)$$

En donde α es la constante de acoplamiento entre el CL y las NP, r es un parametro de la temperatura que puede ser positivo o negativo y está dado por $r = a(T - T^*)$, T^* es temperatura crítica, κ es la constante elástica del CL. $W, u, \alpha, \omega, \kappa$ son positivas, los términos $\frac{r}{2}\phi^2 - \frac{W}{3}\phi^3 + \frac{u}{4}\phi^4 + \frac{\kappa}{2}|\nabla\phi|^2$ pertenecen a la energía libre del CL, $\frac{\omega}{2}c^2$ a la concentración de NP y $\frac{\alpha}{2}\phi^2 c$ es el término que acopla el CL con las NP.

El cambio a realizar en el modelo es para el término $\frac{\omega}{2}c^2$ el cuál en su lugar tomaremos la ecuación para esferas duras de *Carnahan – Starling* dado por $\frac{6\kappa_B T}{\sigma^3 \pi} \frac{c^2(4-3c)}{(1-c)^2}$ en el cuál mantendremos la constante $\frac{\omega}{2} = \frac{6\kappa_B T}{\pi \sigma^3}$ entonces nuestro modelo a utilizar es:

$$\mathfrak{S} = \int d\vec{r} \left\{ \frac{r}{2}\phi^2 - \frac{W}{3}\phi^3 + \frac{u}{4}\phi^4 + \frac{\alpha}{2}\phi^2 c + \frac{\omega}{2} \frac{c^2(4-3c)}{(1-c)^2} + \frac{\kappa}{2}|\nabla\phi|^2 \right\} \quad (4)$$

Ecuaciones dinámicas

Consideremos el tener una energía como función de la forma $\mathfrak{S}(\phi, c, \nabla\phi)$ en el cuál tenemos en cuenta que para obtener las ecuaciones dinámicas buscamos el mínimo camino posible, por ello realizaremos las derivadas funcionales de c y ϕ respecto al tiempo, entonces las ecuaciones dinámicas están dadas por:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -\Gamma_\phi \frac{\delta\mathfrak{S}}{\delta\phi} = -\Gamma_\phi \left[r\phi - W\phi^2 + u\phi^3 + \alpha\phi c + \kappa\nabla^2\phi \right] \quad (5)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \Gamma_c \nabla^2 \frac{\delta\mathfrak{S}}{\delta c} = \Gamma_c \nabla^2 \left[\frac{\alpha}{2}\phi^2 + \frac{\omega}{2} \frac{c(3c^2 - 9c + 8)}{(1-c)^3} \right] \quad (6)$$

Γ_c y Γ_ϕ son constantes fenomenológicas, las ecuaciones 5 y 6 pueden adimensionalizarse a través de los cambios de variable $\vec{x} = \sqrt{\frac{|r|}{\kappa}}\vec{r}$, $\phi = \sqrt{\frac{|r|}{u}}\psi$, $\tau = |r|\Gamma_\phi t$, hacemos esto para que 5 y 6 sean fáciles de trabajar con pocas constantes a diferencia de tener arrastrando varias de ellas, entonces las ecuaciones dinámicas finales 3 y 4 en términos de τ son:

$$\frac{\partial\psi}{\partial\tau} = \left[\psi + \frac{W}{\sqrt{|r|}u}\psi^2 - \psi^3 + \nabla^2\psi - \frac{\alpha}{|r|}\psi c \right] \quad (7)$$

$$\frac{\partial c}{\partial\tau} = R\nabla^2 \left[\alpha'\psi^2 + \frac{c(3c^2 - 9c + 8)}{(1-c)^3} \right] \quad (8)$$

En dónde definimos las constantes $R = \frac{\Gamma_c \omega}{2\Gamma_\phi \kappa}$ y $\alpha' = \frac{\alpha|r|}{u\omega}$, las ecuaciones dinámicas pueden brindar información sobre el comportamiento del CL con NP a través de métodos analíticos computacionales.

Análisis de estabilidad líneal

En esta sección vamos a analizar por linealización el valor aproximado de los campos Ψ y c , esto es tratar de encontrar de forma analítica y numérica una aproximación para obtener información a través de eigenvalores los cuales nos indicarán dependiendo de las condiciones que imponamos las aproximaciones a las longitudes de onda tanto en el isótropo y el nemático, con esto será posible intuir si el sistema es o no homogéneo.

Estados estacionarios

Analizaremos el caso en qué $\psi = \psi_0$ y $c = c_0$ para las ecuaciones 7 y 8

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = R \nabla^2 \left[\alpha' \psi_0^2 + \frac{c_0(3c_0^2 - 9c_0 + 8)}{(1 - c_0)^3} \right] = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \left[\psi_0 + \frac{W}{\sqrt{|r|u}} \psi_0^2 - \psi_0^3 + \nabla^2 \psi_0 - \frac{\alpha}{|r|} \psi_0 c_0 \right] = 0 \quad (10)$$

la ecuación 5 se cumple si $\psi = 0$ ó

$$\psi_0 = 1 \pm \sqrt{1 - 4\left(\frac{ru}{W^2} + \frac{\alpha u c_0}{W^2}\right)} \quad (11)$$

Linealización de las ecuaciones dinámicas

Hacemos una transformada de Fourier sobre las ecuaciones 7 y 8, hacemos los cambios de variable $\psi = \psi_0 + \delta\psi$ y $c = c_0 + \delta c$, en donde δc , $\delta\psi$ son definidas como fluctuaciones y c_0 , ψ_0 son los casos estacionarios, posteriormente hacemos un desarrollo de Maclaurin a primer orden despreciando los remanentes de segundo orden, así llegamos a las ecuaciones transformadas:

$$\frac{\partial \delta c}{\partial \tau} = -(2ARq^2)\delta\psi + \frac{4 - c_0}{4(1 - c_0)^4} Rq^2 \delta c \quad (12)$$

$$\frac{\partial \delta\psi}{\partial \tau} = (q^2 - ac - \theta + 2\psi_0 - 3\psi_0^2)\delta\psi - a\psi_0 \delta c \quad (13)$$

Para 12 y 13 obtenemos los eigenvalores a través del determinante.

$$\begin{vmatrix} (-q^2 - ac - \theta + 2\psi_0 - 3\psi_0^2) - \lambda & -a\psi_0 \\ -2ARq^2\psi_0 & -\frac{4-c_0}{4(1-c_0)^4} Rq^2 - \lambda \end{vmatrix}$$

Tomemos en cuenta las constantes $\gamma_q = q^2 - ac - \theta + 2\psi_0 - 3\psi_0^2$, $\beta_q = Rq^2$, $\theta = \frac{ru}{W^2}$, $R = \frac{\Gamma_c \omega}{\Gamma_\phi}$, $A = \frac{w^4}{2\omega u^2}$ al resolver la ecuación de segundo grado para los eigenvalores obtenemos:

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\gamma_q - \frac{4 - c_0}{4(1 - c_0)^4} \beta_q \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\gamma_q + \frac{4 - c_0}{4(1 - c_0)^4} \right)^2 + 8Aa^2\psi_0^2\beta_q} \quad (14)$$

Isótopo

Usando el determinante del cual se obtienen los eigenvalores analizaremos el caso en que tenemos isótopo, esto sucede cuando $\psi_0 = 0$, entonces el determinante queda de la forma:

$$\begin{vmatrix} -q^2 - ac - \theta - \lambda & 0 \\ 0 & -\frac{4-c_0}{4(1-c_0)^4} Rq^2 - \lambda \end{vmatrix}$$

así los eigenvalores son los elementos de la matriz $\lambda_1 = -\frac{4-c_0}{4(1-c_0)^4} Rq^2$ y $\lambda_2 = -q^2 - ac - \theta$

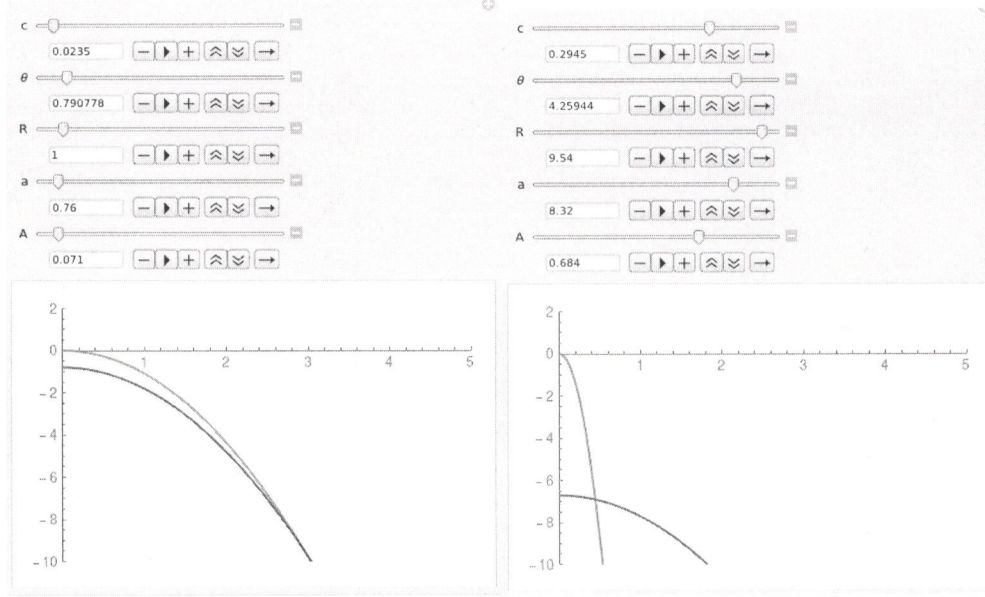


Figure 3: Los eigenvalores para la fase isótopa son siempre negativos sin importar como sean manipulados los parametros.

Las constantes utilizadas son c (concentración de NP), θ (parametro de la temperatura), R (producto de las razones y escalas de longitud entre el CL y las NP), A, a (son parametros de acoplamiento en la mezcla[1]).

Nemático

Para poder estudiar el comportamiento de la fase nemática vamos a substituir el valor positivo de la ecuación (11) para los estados estacionarios en la ecuación (14) para obtener el determinante:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(-1 + 4ac - 2q^2 - \sqrt{1 - 4ac - 4\theta} + 4\theta) & -\frac{1}{2}a(1 + \sqrt{1 - 4(ac + \theta)}) \\ -2ARq^2(1 + \sqrt{1 - 4(ac + \theta)}) & -\frac{4-c_0}{4(1-c_0)^4} Rq^2 \end{vmatrix}$$

Conclusiones

Podemos observar en la figura 3 cuando tenemos isotropía que los eigenvalores cuando $\psi = 0$ siempre son negativos, eso indica que el CL con NP siempre es ho-

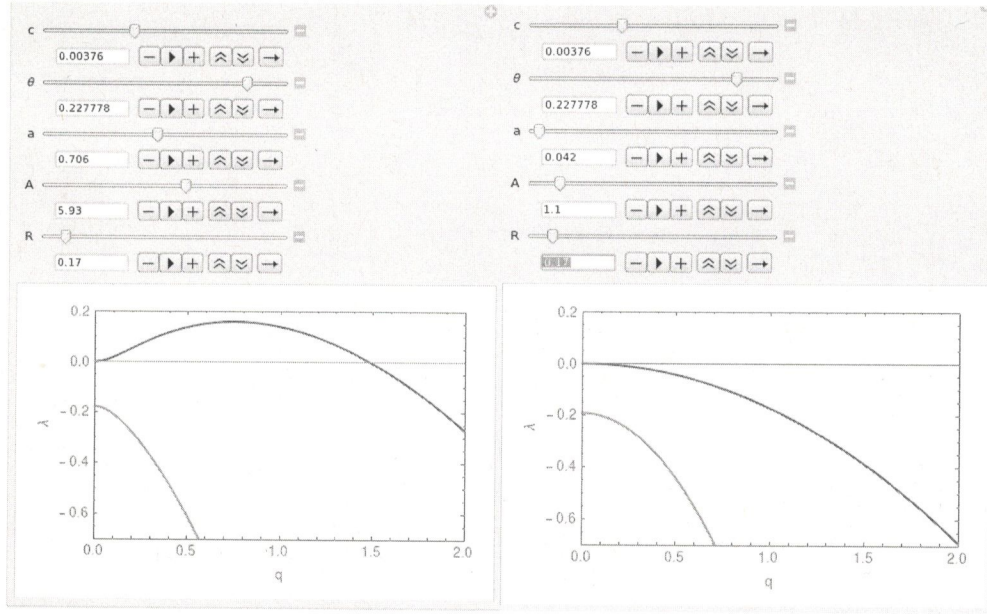


Figure 4: Los eigenvalores para la fase nemática son distintos, uno de ellos siempre es negativo sin importar los parametros y el otro depende considerablemente de los terminos de acomplamiento, puede ser negativo o positivo.

homogéneo y no existen longitudes de onda que lo perturben, las longitudes de onda se dan por $\lambda = \frac{2\pi}{q}$. En la figura 4 para el nemático podemos observar que un eigenvalor siempre es negativo, lleva a la mezcla al isótropo de manera inmediata volviendolo homogéneo, por otra parte, el segundo eigenvalor nos muestra que para grandes terminos de acoplamiento la concentración de NP comenzara a ser no homogénea por lo que es altamente probable que las NP comiencen a segregarse, el inconveniente es que aún no es comprobable para el experimento ya que actualmente no es accesible imponer grandes condiciones de acomplamiento, queda esperar a que la tecnología avance y poder verificar que nuestro modelo se apegue al experimento.

References

- [1] K.R.ELDER,B.MORIN, M.GRANT *Phis. Rev. B*,1991,**44**, 6673-6688
- [2] P.G.DE GENNES Y J.PROST, *The physics of Liquid Crystals*, primera edición, CLARENDON PRESS, OXFORD, 1998