

Cinética de separación de fases de pozos cuadrados y cristales líquidos

Serrato Garcá Erick Felipe

Lunes 11 de diciembre 2017

Introducción

Al tomar nuestros cursos básicos de física se nos enseñó que la materia puede encontrarse en 3 estados(sólido líquido y gas), aunque en realidad la materia puede encontrarse en muchos otros estados, el cristal líquido es uno de ellos y posee características tanto líquidas, sólidas y cristalinas.

Trabajando con los cristales líquidos se notó que éstos tienen distintas fases dependiendo de la temperatura, se presenta la fase isotrópica a temperaturas relativamente altas o anisótropa si se disminuye la temperatura. En la fase isotrópica no importa la forma en que observemos, siempre se encontrará desordenado, en la fase anisótropa se forma una orientación homogénea que en nuestro interés es la fase nemática.

Se ha observado que el cristal líquido puede interactuar con concentraciones de algún otro material cuando estos están mezclados, los materiales pueden ser polímeros o nanopartículas y se afectan cuando llevamos al cristal líquido por sus diferentes fases.

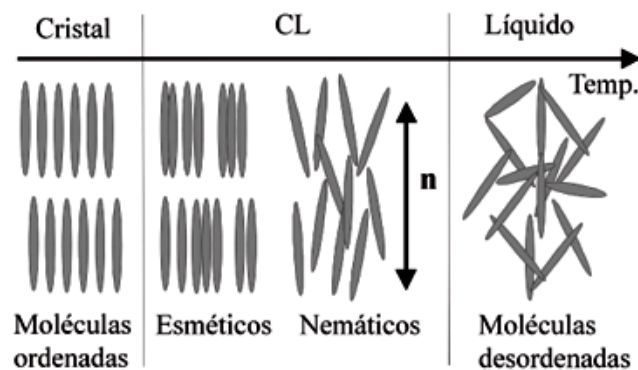


Figure 1: Distintas fases de un CL pasando desde el isotrópico hasta la forma de cristal.

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 del pozo cuadrado para CL con NP, cambiaremos el término de energía libre de las nanopartículas por el de SW 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 apege al comportamiento en el experimento.

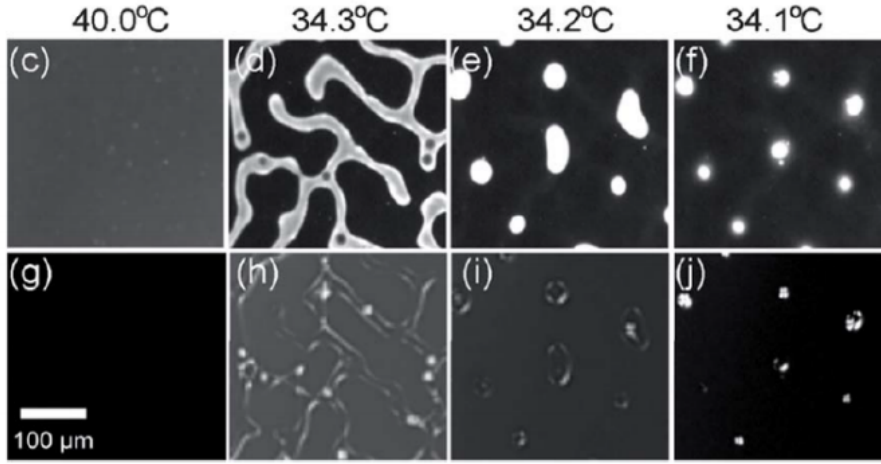


Figure 2: En el experimento las nanopartículas se encuentran dispersas en el cristal líquido, al variar la temperatura se comienzan a segregar.

Energía libre del pozo cuadrado

Utilizaremos " a " para escribir la energía del SW en la que $a = a_{sw}k_B T$, también $\beta = \frac{1}{k_B T}$, la energía libre por volumen de NP viene dada por la ecuación $\mathcal{F}_{sw} = \frac{N}{V}a = \rho a$, por lo que podemos escribir:

$$\mathcal{F}_{sw} = \frac{N}{V}k_B T a_{sw} = \rho k_B T a_{sw}$$

Es necesario notar que " a " es dependiente de $a(c, T^*, \lambda)$ (A veces se utiliza ρ en lugar de c dependiendo de si se refiere a una densidad reducida o una esfera dura) en donde $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$ es conocida como temperatura reducida y λ es el rango adimensional del SW, para el término de esfera dura $c = \frac{\pi \rho \sigma^3}{6}$ podemos expresar " a " a través de una expansión en la cual vamos a utilizar

hasta el primer orden.

$$a_{sw}(c, T^*, \lambda) = a_{HS}(c) + \frac{a_1(c, \lambda)}{T^*} + \frac{a_2(c, \lambda)}{(T^*)^2} + \dots \quad (1)$$

Las siglas HS se refieren a "Hard Spheres" y a_{HS} viene dado por la formula de *Carnahan – Starling* $a_{HS} = \frac{4c-3c^2}{(1-c)^2}$, entonces, podemos reescribir la energía libre del pozo cuadrado con la expansión en "a" de la ecuacion (1), también escribimos en términos de c despejando la densidad de esferas duras $\rho = \frac{6c}{\pi\sigma^3}$.

$$\mathcal{F}_{sw} = \rho k_B T a_{sw} = \rho k_B T a_{HS}(c) + \rho k_B T \frac{a_1(c, \lambda)}{T^*} = \frac{6c}{\pi\sigma^3} k_B T a_{HS} + \frac{6c}{\pi\sigma^3} k_B T \frac{a_1(c, \lambda)}{T^*}$$

Por lo que como resultado tenemos:

$$\mathcal{F}_{sw} = \frac{6k_B T}{\pi\sigma^3} \left[\frac{c^2(4-3c)}{(1-c)^2} + c \frac{a_1(c, \lambda)}{T^*} \right] \quad (2)$$

La forma de calcular $a_1(c, \lambda)$ es a través de la siguiente ecuación general.

$$a_n(c, \lambda) = \sum_i^n s_i^n u_i^n(c) \nu_i^n \left(\frac{1}{\lambda} \right) \lambda^3$$

Modelo

Nuestra energía libre vendrá dada como las energías del modelo $C[1]$ agregando el término para cristal líquido $-\frac{W}{3}\phi^3$ acomplandolo con una concentración de nanopartículas $\frac{\alpha}{2}\phi^2 c$ que en el experimento son de oro, $\mathcal{F}_{LC} = \int d\vec{r} \left\{ \frac{r}{2}\phi^2 - \frac{W}{3}\phi^3 + \frac{u}{4}\phi^4 + \frac{\alpha}{2}\phi^2 c + \frac{\omega}{2}c^2 + \frac{k}{2}|\nabla_x \phi|^2 \right\}$, vamos a sustituir el término $\frac{\omega}{2}c^2$ por la ecuación del pozo cuadrado (SW) que a orden cero nos da la ecuacion para esferas duras de *Carnahan – Starling* y el primer orden del SW como se puede observar en la ecuacion (2), entonces tendremos una energía de la forma $\mathcal{F} = \mathcal{F}_{CL} + \mathcal{F}_{HS} + \mathcal{F}_{SW}$ la energía libre total viene por:

$$\mathcal{F}(\phi, c) = \int d\vec{r} \left\{ \frac{r}{2}\phi^2 - \frac{W}{3}\phi^3 + \frac{u}{4}\phi^4 + \frac{k}{2}|\nabla_x \phi|^2 + \frac{6k_B T}{\pi\sigma^3} \left[\frac{c^2(4-3c)}{(1-c)^2} + c \frac{a_1(c, \lambda)}{T^*} \right] + \frac{\alpha}{2}\phi^2 c \right\} \quad (3)$$

Con

Ecuaciones cinéticas

Al observar nuestra energía libre (ecuacion 3) podemos observar que tiene la forma $\mathcal{F}(\phi, c, \nabla_x \phi)$ tenemos en cuenta que para obtener las ecuaciones dinámicas buscamos un extremal, por ello

realizaremos las derivadas funcionales de c y ϕ respecto al tiempo, las cuales estan dadas por $\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\Gamma_\phi \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}$ y $\frac{\partial c}{\partial t} = \Gamma_c \nabla_x^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c}$ en donde Γ_ϕ y Γ_c son constantes relacionadas con las movilidades el cristal líquido y las nanoparticulas respectivamente, las ecuaciones cineticas vienen dadas como:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\Gamma_\phi [r\phi - W\phi^2 + u\phi^3 + \alpha\phi c + k\nabla_x^2 \phi] \quad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \Gamma_c \nabla_x^2 \left[\frac{\alpha}{2} \phi^2 + \omega \frac{c(-1 + \frac{9}{8}c - \frac{3}{8}c^2)}{(c-1)^3} + \frac{1}{8T^*} \frac{\partial}{\partial c} (ca_1(c, \lambda)) \right] \quad (5)$$

en donde $\omega = \frac{48k_b T}{\pi \sigma^3}$

Simulación

Para simular las ecuaciones es necesario usar el siguiente escalamiento $\vec{x} = \sqrt{\frac{|r|}{k}} \vec{r}$, $c = \frac{|r|}{\alpha} \eta$, $\phi = \sqrt{\frac{|r|}{u}} \psi$ y $\tau = |r| \Gamma_\phi t$. Por la regla de la cadena $\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial \phi}{\partial \psi} \frac{\partial \tau}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial \tau}$ y $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial \eta} \frac{\partial \tau}{\partial t} \frac{\partial \eta}{\partial \tau}$ las ecuaciones (4) y (5) pueden reescribirse considerando que $r = -1$ si $T < T_c$:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = (1 + \nabla_r^2) \psi + W' \psi^2 - \psi^3 - \psi \eta \quad (6)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = R \nabla_r^2 \left[\alpha' \psi^2 - \eta \frac{(\frac{3}{8} \eta^2 - \frac{9\alpha}{8} \eta + \alpha^2)}{(\eta - \alpha)^3} \right] \quad (7)$$

Con constantes $W' = \frac{W}{\sqrt{|r|u}}$ $\alpha' = \frac{\alpha}{2\omega u}$ $R = \frac{\omega \alpha}{k} \frac{\Gamma_c}{\Gamma_\phi}$

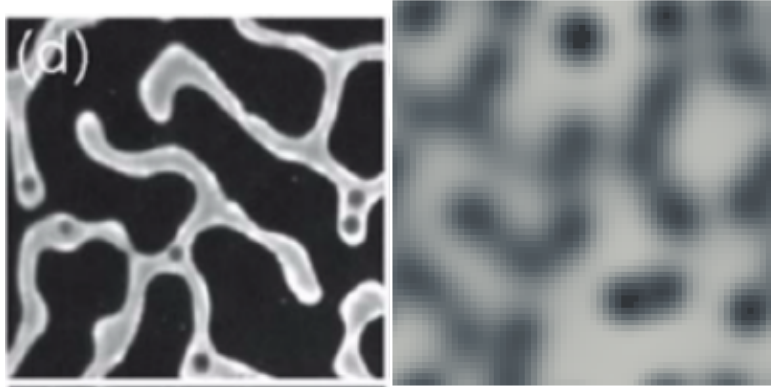


Figure 3: Simulación para el modelo C de un cristal líquido interactuando con nanopartículas)

Conclusión

De lo obtenido en nuestra simulación podemos observar que podemos trabajar las ecuaciones de separación de fases para distintos materiales mezclados con los cristales líquidos, en el caso de nuestro trabajo se observa que las nanopartículas tienden a acumularse en los dominios isotropos del cristal líquido y no en las regiones en donde este es nemático, al considerar las ecuaciones del pozo cuadrado lo que esperaríamos observar es una interacción mas fuerte entre las nanopartículas ocasionando que estas comiencen a segregarse de una forma mas uniforme.

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