UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

ANÁLISIS DE ESTABILIDAD Y DINÁMICA DEL AUTO-ENSAMBLAJE DE NANOPARTÍCULAS, CON RELACIÓN A LA TRANSICIÓN ISÓTROPO-NEMÁTICO

Tesis que presenta

ERICK FELIPE SERRATO GARCIA

para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Física).

Asesores:
Dr. Rodrigo Sánchez García,
Dr. Orlando Guzmán López.

Ciudad de México, México.
17 de marzo de 2022.

Índice general

1. Introducción **4**
1.1. Sistemas autoensamblables y autoorganizables 5
1.1.1. Autoensamblaje vs autoorganización 5
1.2. Materia condensada blanda 9
1.2.1. Nanopartículas 9
1.3. Mesógenos 11
1.3.1. Orden orientacional y fases 11
1.3.2. Propiedades elásticas del nemático 14
1.3.3. Defectos topológicos en cristales líquidos 15
1.4. Estado del arte mesógenos y nanopartículas 17

2. Objetivos **18**

3. Metodología **19**
3.1. Modelo de energía libre para parámetros de orden conservados y no conservados 19
3.1.1. Energía libre de Landau-de Gennes 19
3.2. Modelos cinéticos para parámetros de orden conservados y no conservados 22
3.2.1. Modelo A 22
3.2.2. Modelo B 22
3.2.3. Modelo C 22
3.3. Análisis de estabilidad lineal 23
3.3.1. Solución numérica de ecuaciones diferenciales parciales 26

4. Resultados analíticos **32**
4.1. Energía libre de la mezcla 32
4.2. Ecuaciones dinámicas para la mezcla de mesógenos y nanopartículas . 33

4.2.1. Ecuaciones dinámicas en 2D con parámetro de orden escalar . 33
4.2.2. Ecuaciones dinámicas en 3D con parámetro de orden escalar . 34
4.2.3. Ecuaciones dinámicas en 2D con parámetro de orden tensorial 35
4.2.4. Ecuaciones dinámicas en 3D con parámetro de orden tensorial 36
4.2.5. Estados estacionarios para una mezcla de mesógenos y nanopartículas. 37
4.2.6. Análisis de estabilidad 39
4.3. Análisis de estabilidad lineal del parámetro de orden escalar acoplado a la concentración de nanopartículas en 2D 41
4.4. Análisis de estabilidad lineal del parámetro de orden tensorial acoplado a la concentración de nanopartículas en 2D. 43
4.5. Análisis de estabilidad lineal de las ecuaciones dinámicas del parámetro de orden tensorial acoplado a la concentración de nanopartículas en 3D. 44

5. Resultados numéricos **45**
5.1. Modelo para parámetro de orden escalar en 2D. 47
5.1.1. Ausencia de modos inestables a temperaturas por arriba de la transición de fase. 47
5.1.2. Aparición de modos inestables a temperaturas menores que la de transición de fase 49
5.2. Modelo para parámetro de orden tensorial en 2D. 50
5.2.1. Ausencia de modos inestables a temperaturas mayores que la de transición de fase. 51
5.2.2. Aparición de modos inestables a temperaturas menores que la de transición de fase 53
5.3. Formación de patrones a partir de saturación no lineal para los modelos escalar y tensorial 2D. 54

6. Conclusiones **62**

Capítulo 1

Introducción

En la naturaleza muchos sistemas tienden a un orden, por ejemplo los pétalos en las flores, los patrones en la piel, las "líneas"que forma la arena en el desierto y los panales que forman las abejas, entre muchos otros.

El ser humano se ha beneficiado de la producción de patrones. A escalas muy pequeñas, como micras o nanómetros, no es fácil hasta el día de hoy producir alguna "máquina"que fabrique cosas a ese nivel. Por ello los investigadores han recurrido a las propiedades hidrodinámicas, térmicas y estadísticas para la fabricación de nanofibras de carbono (grafeno), la fabricación de membranas (piel y órganos) a partir de cultivos celulares o la producción de microprocesadores y otros componentes en el cómputo. Es de particular interés el autoensamblaje, definido como la formación reversible de patrones o estructuras ordenadas a partir de componentes individuales sin necesidad de manipularlos individualmente[6].

Podemos definir a los mesógenos[33] como compuestos que tienen propiedades de líquidos ordenados o sólidos desordenados, es decir, se encuentra en un estado líquido cristalino. Trabajando con mesógenos [4] [5] es posible medir la orientación promedio[6] de las partículas y con ello determinar si se encuentran en fases isotropas a temperaturas altas o anisótropas a bajas temperaturas. Los mesógenos pueden ser mezclados con otros materiales como polímeros o nanopartículas, y dependiendo de las propiedades de los materiales pueden obtenerse sistemas autoensamblables y la formación de patrones.

El presente trabajo se enfoca en la fase nemática (mesógeno alineado en promedio a lo largo de un director, sin orden espacial significativo) de los mesógenos, buscando emular y entender los mecanismos de un experimento con una mezcla de mesógenos con nanopartículas de oro (figura 1.1). Para ello se utiliza un modelo de energía libre

para los mesógenos[5] en el cual añadiremos el término de energía libre tipo pozo cuadrado[3] para las nanopartículas, obtendremos las ecuaciones de evolución[2] que estudiaremos por medio de un análisis de estabilidad lineal [8] mediante la cual estudiaremos la estabilidad del sistema.

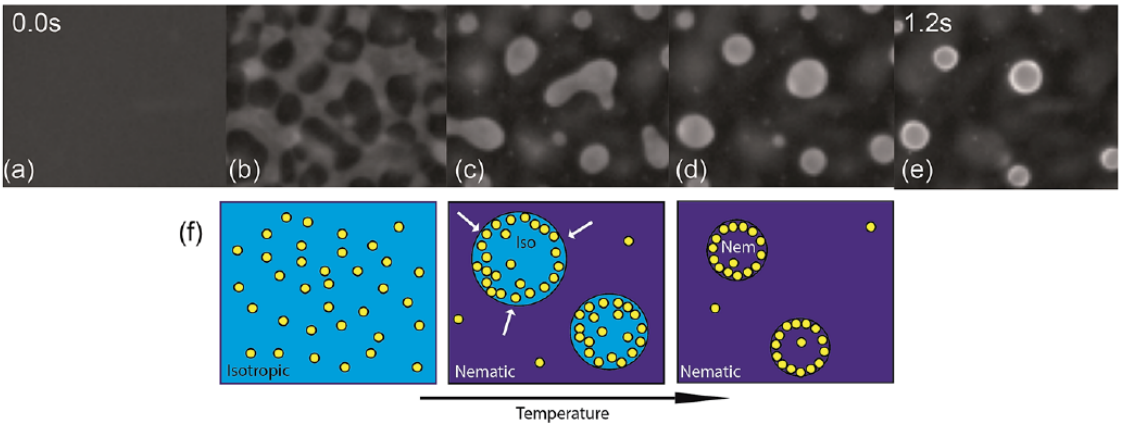


Figura 1.1: Mezcla de nanopartículas-mesógenos experimental. Se observa formación de patrones, los puntos brillantes en son nanopartículas, Nótese la tendencia a segregarse y formar cascarones a temperaturas bajas que favorezcan la fase nemática. Reproducido de [27].

1.1. Sistemas autoensamblables y autoorganizables

Podemos en general describir el autoensamblaje y la autoorganización como la formación y fabricación de estructuras de forma natural sin la intervención directa del ser humano a nivel de componentes individuales, sin embargo estas dos cosas no significan lo mismo [6], como se explica a continuación.

1.1.1. Autoensamblaje vs autoorganización

El autoensamble se refiere a los sistemas que tienden a un estado de equilibrio termodinámico y forman patrones sin necesidad de un aporte externo de energía. En escalas mesoscópicas el autoensamble puede ser analizado y comprendido a través de modelos basados en dinámica relajacional[1]. Por otra parte, la autoorganización se

refiere a sistemas que están influenciados por flujos externos de materia o energía que mantienen al sistema fuera del equilibrio y que también tienden a formar patrones. Veremos con mayor profundidad ejemplos de autoensamblaje en sistemas de reacción-difusión con patrones de Turing[7], seguidos de algunos ejemplos de sistemas que se autoorganizan[8] como la convección de Rayleigh-Bénard y ondas de Faraday.

Sistemas de reacción-difusión

La difusión es un mecanismo que consiste en que partículas de un fluido son transportadas de una región de mayor concentración a otra con menor concentración por medio de la interacción con otro fluido o sustancia, que se mueve por medio de arrastre o choque entre ambas, las cuales están en movimiento térmico constante. En general este fenómeno se representa por ecuaciones de la siguiente forma.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u,v) + D_u \nabla^2 u \tag{1.1}$$

$$\frac{\partial v}{\partial v} = g(u,v) + D_v \nabla^2 v \tag{1.2}$$

Las ecuaciones (1.1) y (1.2) son ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden, no necesariamente lineales. En el lado izquierdo tenemos la evolución temporal de dos sustancias con concentraciones u y v, mientras en el lado derecho $f(u,v)$ y $g(u,v)$ acoplan entre sí ambas ecuaciones. D_u y D_v se denominan coeficientes de difusión (su dimensión es longitud cuadrada sobre tiempo) y representan la facilidad con la que puede moverse cada sustancia. Las ecuaciones (1.1) y (1.2) también son conocidas como ecuaciones dinámicas de evolución temporal.

- **Patrones de Turing.** Este modelo consiste en dos sustancias con concentraciones $u(x,t)$ y $v(x,t)$ que entran en contacto entre sí y que se difunden. La ecuación para patrones de Turing suele ser escrita de la siguiente forma:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = au - bv + D_u \nabla^2 u \tag{1.3}$$

$$\frac{\partial v}{\partial v} = cu - dv + D_v \nabla^2 v, \tag{1.4}$$

  donde se han linealizado las funciones $f(u,v)$ y $g(u,v)$. Podemos visualizar la evolución del sistema difusivo anterior a través de la figura 1.2, la cual es

una aplicación de los patrones de Turing para la reacción CIMA[6]. Se observa en la figura (a) y (b) la formación de patrones hexagonales, y en (c) se forman patrones lineales(franjas) y en (d) estas líneas coexisten con pequeñas segregaciones.

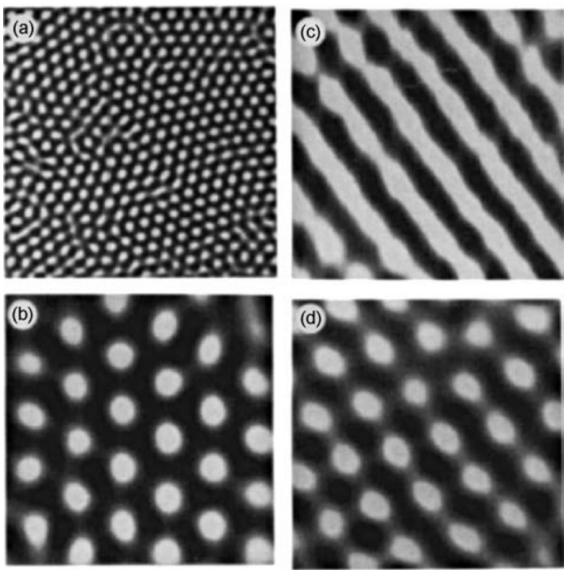


Figura 1.2: Patrones de Turing para la reacción clorito-yoduro-ácido malónico (CIMA). Reproducido de [6].

Algunos ejemplos de autoorganización se comentan con más detalle a continuación.

Convección de Rayleigh-Bénard

Consideremos el experimento casero en el que calentamos un fluido en un recipiente conductor de calor. El fluido en el fondo del recipiente aumentará su temperatura y se expandirá, se hará menos denso y por ello flotará. La parte superior del fluido que se encuentra más fría bajará al tener menos densidad que la calentada por debajo. El ciclo es repetitivo formando patrones rotantes"llamandos rollos de convección. La convección de Rayleigh-Bénard [7] considera superficies fijas separadas una distancia d por placas(Figura 1.3). El sistema de ecuaciones que representa este fenómeno es el siguiente.

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} = -\frac{\nabla p}{\rho_0} - \frac{\rho}{\rho_0} g\hat{z} + \nu \nabla^2 \vec{u} \tag{1.5}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla)T = k\nabla^2 T \tag{1.6}$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \tag{1.7}$$

En las ecuaciones (1.5) y (1.6) $\vec{u}(x, y, z, t)$ es la velocidad del fluido, $T(x, y, z, t)$, la temperatura, $p(x, y, z, t)$, la presión del fluido, g la aceleración debida a la gravedad en la dirección $\hat{z}$ y ν la viscosidad cinemática, las condiciones de contorno dependen de la distancia entre las placas d.

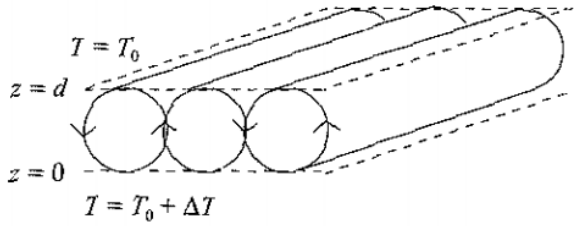


Figura 1.3: Rollos de convección de Rayleigh-Bénard. Reproducido de [7] .

Ondas de Faraday

Si se pone a vibrar verticalmente un fluido, estas fluctuaciones ocasionarán la formación de patrones denominados ondas de Faraday. Pueden visualizarse estos patrones en experimentos con mercurio sobre una superficie plana que se encuentra vibrando con alguna frecuencia fija. El modelo para este sistema viene dado similarmente por la ecuación de Navier-Stokes considerando la diferencia entre la gravedad y la vibración $f(\omega t)$. Podemos observar estos patrones en la Figura 1.4.

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} = -\frac{\nabla p}{\rho} - [g - f(\omega t)]\hat{z} + \nu \nabla^2 \vec{u} \tag{1.8}$$

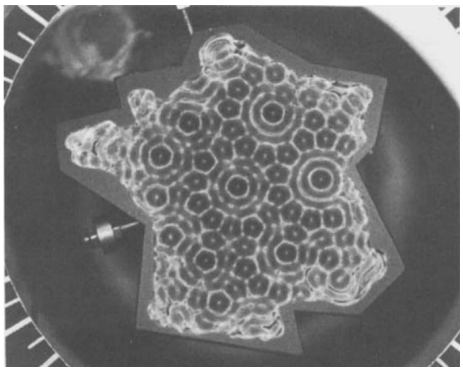


Figura 1.4: Cuasipatrones en el experimento de Faraday que forman hexágonos en un contenedor con la forma de Francia. Reproducido de [7].

1.2. Materia condensada blanda

Existen materiales conocidos como materia condensada blanda que no son sólidos ni líquidos simples sino que poseen características de ambos. Dependiendo las condiciones de su entorno pueden tender a poseer mas propiedades de un sólido o de un líquido y presentar viscoelasticidad. En los sólidos, las moléculas están localizadas en una red cristalina debida a enlaces intermoleculares, mientras que en los líquidos las moléculas no tienen distancias fijas entre sí, pero interactúan por medio de fuerzas intermoleculares, especialmente en estados de alta densidad[10].

En el presente trabajo, de lo considerado materia condensada blanda, en particular estamos interesados en los mesógenos(compuestos con propiedades a sólidos desordenados y líquidos ordenados, es decir, cristal líquido) y nanomateriales, los cuales poseen diversas propiedades dependiendo su composición química e inclusive pueden ser mezclados entre ellos. Esto es de suma importacia en la actualidad, tanto para la industria, la ciencia y la tecnología.

1.2.1. Nanopartículas

Consideramos nanopartículas a partículas que se encuentran dentro de los tres órdenes de magnitud menores a los 100 nm , es decir, que tengan dimensiones características en el rango 1-100 nm. Las nanopartículas consisten de diversos materiales tales como metales como oro, plata, plomo, hierro y aluminio o semiconductores de silicio, boro, grafeno y grafito (entre otras nanoestructuras del carbono)[16].

Las nanopartículas pueden caracterizarse por métodos experimentales tales como:

- Cristalografía: Es utilizado para determinar la estructura de un cristal, mediante difracción de rayos X utilizando la ley de Bragg. Se determina el tipo de estructura que conforman los átomos o moléculas en una red[16]. Este método es de importancia en nanobiotecnología; por ejemplo, se utiliza en canales iónicos de rianodina la cual cumple la función de cristal, y es un receptor cardíaco que se enlaza con estructuras de calmodulina y proteína quinasa, lo que ayuda a la regular la apertura del canal[17], esto es de utilidad médica en los tratamientos de la insuficiencia cardíaca y el Alzheimer [18].

- Microscopía: Para determinar el tamaño de una nanopartícula se utiliza la microscopia electrónica de transmisión, esto también da información e imágenes de las superficies de las nanopartículas, y puede dar información sobre los tamaños y morfología de las nanopartículas. [16]

- Espectroscopía: La espectroscopía infrarroja es utilizada principalmente para medir las propiedades ópticas de nanopartículas semiconductoras, la mayoría de las cuales tiene *gaps* de energía aproximadamente entre $3x10^{11}$Hz y $3x10^{14}$ Hz, [16]. Un uso de la espectroscopía infrarroja es en medicina, en donde se sintetizan y caracterizan, por ejemplo, nanopartículas de HdO2 dopadas con Gd3+ y se estudian diversas propiedades, entre ellas las estimulaciones ópticas para aplicaciones de radioterapia [19].

Las nanopartículas tienen diversas formas como fibras, cilindros, esferas e inclusive planos, lo que también puede afectar diversas propiedades físicas y químicas como lo son conductividad térmica, eléctrica y óptica[15]. Veremos a continuación algunos ejemplos:

- El níquel, el cual es un conductor metálico, es utilizado para producir supercapacitores de alto rendimiento. Se cultivan nanofibras de óxido de niquel NiO en espuma de níquel, lo cual produce electrodos de alto rendimiento, mayor capacidad específica y resistencia, lo que tiene diversas aplicaciones en nanoelectrónica[20].

- Se estudia la toxicidad de nanotubos de carbono para su uso en medicina. Al tener propiedades como su resistencia, conductividad eléctrica y térmica, se ha estudiado su reacción con diferentes órganos (biointerfases) del cuerpo que resultan en toxicidad celular, y se busca combatir esto para posible uso en nanofármacos[21].

- La resonancia magnética es en la actualidad una de las herramientas más utilizadas para obtener imágenes y analizar la composición y estructura de diversos componentes del cuerpo humano, sin embargo es una técnica que puede ser mejorada, por ejemplo, el óxido de hierro magnético es usado en resonancia magnética pero presenta problemas de estabilidad y dispersión al reaccionar a campos magnéticos. Se han realizado experimentos en los que se colocan nanopartículas de óxido de hierro dentro de nanoesferas de carbono huecas lo que ha hecho grandes correcciones a la dispersión, estabilidad y biocompatibilidad de el nanomaterial, lo que da posibles aplicaciones al campo de la biomedicina [22]

1.3. Mesógenos

Los mesógenos forman parte de la materia condensada, y son de interés ya que son moléculas orgánicas anisótropas que consta de una o mas partes rígidas compuestas por anillos aromáticos conjugados (bencenos) y algunas partes flexibles que en su mayoría contienen estructuras compuestas por carbonos e hidrógenos[23]. Dependiendo los enlaces mencionados, los mesógenos pueden tener formas de prolato, también llamado calamítico, y oblato, llamado discótico.

1.3.1. Orden orientacional y fases

Los mesógenos pueden formar cristales líquidos, los cuales dependiendo las propiedades del mesógeno y las condiciones físicas de su entorno pueden tener propiedades especiales, por ejemplo, en la fase sólida[10] al formarse un cristal las moléculas tienen una posición promedio fija en una red tridimensional, decimos entonces que tienen orden posicional y orientacional. El orden posicional puede ser unidimensional, bidimensional o tridimensional.

Pensemos en una parvada que vuela al sur, los picos de todos en promedio apuntan en la misma dirección, decimos entonces que tienen un orden orientacional.

El orden orientacional[5] puede ser cuantificado por medio del parámetro de orden S. Tomemos de forma individual un mesógeno que apunta en la dirección $\hat{a}$, mientras que la orientación promedio de los mesógenos es en la dirección $\hat{n}$, consideremos que cada mesógeno tiene simetría cilíndrica, entonces $\hat{a} = (sin\theta cos\phi, sin\theta sin\phi, cos\theta)$. Se define el parámetro de orden escalar como:

$$S = \frac{1}{2}\left\langle (3cos^2\theta - 1) \right\rangle \tag{1.9}$$

$<>$ es el promedio sobre el ángulo sólido $d\Omega$. Podemos clasificar a los mesógenos y las mesofases en las que se encuentra considerando su estructura, orden orientacional y posicional como se muestra en la figura 1.5.

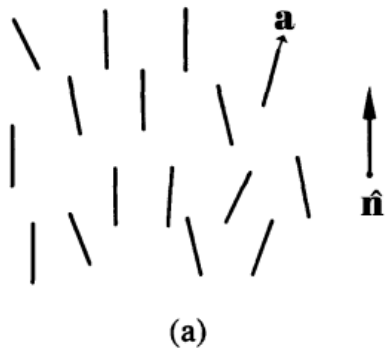
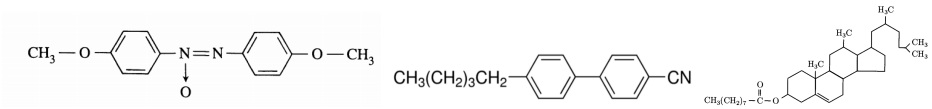


Figura 1.5: Alineación de mesógenos con un vector director $\widehat{n}$. Reproducido, con modificaciones, de [5].

Isótropo, nemático y colestérico

Consideremos a los mesógenos anisótropos[5] con formas calamíticas o prolatos, por ejemplo PAA y 5CB((a) y (b) figura 1.6).



(a) PAA (b) 5CB (c) Cholesterol nanonate

Figura 1.6: (a)p-azoxyanisole(PAA), (b)4-Pentil-4-cianobifenilo (5CB) son estructuras con formas calamíticas que forman fases isótropas y nemáticas, (c)C36H62O2 (Nanonato de colesterol) son moléculas quirales que forman fases colestéricas. Reproducido de [5].

Estos mesógenos a altas temperaturas se encuentran en una fase isótropa, lo que significa que no encontramos orden orientacional ni posicional en las moléculas, por lo que el parámetro de orden $S \approx 0$. Al enfriarse el sistema conformado por las moléculas mesogénicas comienzan a tomar un orden orientacional, mas no un orden

posicional, por lo que el parámetro de orden S se eleva, entonces decimos que el sistema conformado por las moléculas mesogénicas están en la mesofase nemática (figura 1.7). La molécula nanonato de colesterol es una molécula quiral que cuando se comporta como cristal líquido no tiene la misma dirección en distintos planos ya que su orientación característica rota en forma helicoidal, se le llama a esto nemático quiral y se obtiene el estado colestérico.

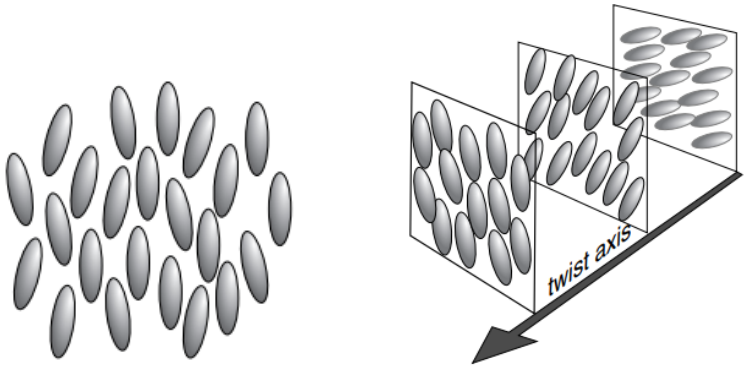


Figura 1.7: En la primer imagen, visualizamos mesógenos en fase isótropa que al ser enfriado toman un orden orientacional entrando en la fase nemática , podemos visualizar la fase colestérica en la segunda imagen. Reproducido de [4].

Esméctico A y C

Los prolatos mesogénicos en esta fase tienen un comportamiento similar al nemático en cuanto al orden orientacional, pero estos sí poseen un orden posicional ya que en la fase esméctica los prolatos se encuentran posicionados en arreglos por capa, como podemos observan en la figura 1.8. Denotemos la dirección del orden de los mesógenos con el vector unitario $\hat{n}$ y la normal al plano como $\hat{N}$, si la dirección de $\hat{n}$ y $\hat{N}$ son paralelas la fase tiene el nombre de fase esméctica A, si la dirección de $\hat{n}$ y $\hat{N}$ forma un ángulo ω decimos que la fase es esméctica C.

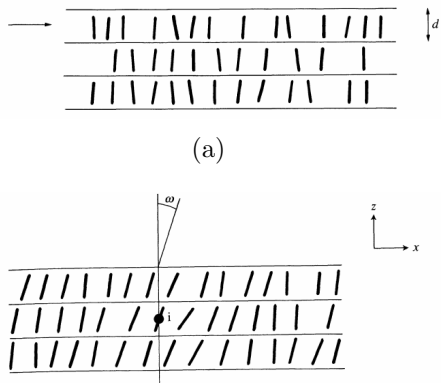


Figura 1.8: (a)Mesógenos en fase esméctica A y (b) mesógenos en fase esmectica C. Reproducido de [5].

1.3.2. Propiedades elásticas del nemático

Consideremos al fluido mesogénico un medio continuo, y dadas las propiedades químicas y físicas de los mesógenos podemos describir la elasticidad del sistema tomando en cuenta los modos de deformación que tienen diferentes mesofases.

En la fase nemática hay 3 modos para la deformación (figura 1.9). Si consideramos el eje z paralelo al director entonces $\hat{n} = \hat{z}$ podemos utilizar la simetría cilíndrica.

El primer modo se obtiene al considerar la variación infinitesimal del director inclinada en la dirección $\hat{\rho}$, en donde el director esta en $(\delta\rho, \phi = 0, z = 0)$ y se obtiene una variación espacial dada por $\frac{\partial n_\rho}{\partial \rho}$, este modo tiene el nombre de *splay* (Figura 1.9 (a)) y su energía elástica está dada por:

$$f_{splay} = \frac{1}{2}\kappa_s(\frac{\partial n_\rho}{\partial \rho})^2 \tag{1.10}$$

En el segundo modo consideramos la posición del director en $(\delta\rho, \phi, z = 0)$. Se obtiene una variación espacial $\frac{\partial n_\phi}{\partial \rho}$, a este modo se le llama *twist* y está representado en la figura 1.9 (b) con energía elástica:

$$f_{twist} = \frac{1}{2}\kappa_t(\frac{\partial n_\phi}{\partial \rho})^2 \tag{1.11}$$

El tercer modo se conoce como *bend*, aquí el director se encuentra ubicado en

$(\delta\rho, \phi, \delta z)$ Figura 1.9 (c) y tiene energía elástica:

$$f_{bend} = \frac{1}{2}\kappa_b(\frac{\partial n_\rho}{\partial z})^2 \tag{1.12}$$

κ_s, κ_t y κ_b son las constantes elásticas del *splay*, *twist* y *bend* respectivamente[24].

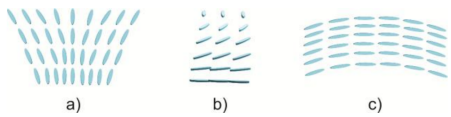


Figura 1.9: Modos de deformación en el nemático. Reproducido de[26].

Las energías asociadas a los modos de deformación pueden escribirse como: $f_{splay} = \frac{1}{2}\kappa_s(\nabla\cdot\vec{n})^2$, $f_{twist} = \frac{1}{2}\kappa_t(\vec{n}\cdot\nabla\times\vec{n})^2$ y $f_{bend} = \frac{1}{2}\kappa_b(\vec{n}\times\nabla\times\vec{n})^2$, por lo que considerando la contribución de los tres modos, podemos escribir la densidad de energía elástica:

$$f_{elas} = \frac{1}{2}[\kappa_s(\nabla\cdot\vec{n})^2 + \kappa_t(\vec{n}\cdot\nabla\times\vec{n})^2 + \kappa_b(\vec{n}\times\nabla\times\vec{n})^2] \tag{1.13}$$

1.3.3. Defectos topológicos en cristales líquidos

En un nemático ideal las moléculas se alinean en una dirección común $\pm\vec{n}(\vec{r})$, sin embargo existen situaciones físicas en donde $\pm\vec{n}(\vec{r})$ no es una función suave en todos sus puntos, y a esas regiones las llamamos defectos topológicos.

- **Filamentos negros**: Se coloca una muestra de nemático entre polarizadores cruzados. Si la muestra es bastante gruesa pueden observarse regiones en donde parece haber "hilos"flexibles de color negro(figura 1.10 a)), sin embargo, es el mismo cristal líquido creando esos defectos.

- **Estructuras Schlieren**: La muestra del nemático se coloca entre dos paredes, éstas al ser modificadas, dadas las propiedades del nemático, modifican las condiciones de contorno. Si uno coloca la muestra entre dos polarizadores de Nicol cruzados se nota que los defectos se conectan con líneas (ver Fig. 1.10b). Estos defectos son conocidos como *noyaux* o estructuras Schlieren. Por medio de un formalismo podemos escribir 4 defectos tipo *noyaux*, clasificándolos mediante el uso de un índice m que puede tomar valores $-1, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. con esto podemos caracterizar distintas disclinaciones, así:

$$\theta(\vec{r}) = m\phi(\vec{r}) + cte \tag{1.14}$$

El director $\vec{n}$ está en dirección hacia la pared, los ejes (x, y), $\vec{r}$ es la posición desde la singularidad al punto de observación, $\phi(\vec{r})$ el ángulo entre $\vec{r}$ y x, y $\theta(\vec{r})$ es el ángulo entre $\vec{n}$ y x. Para distintos valores de m, los defectos toman distintas formas (ver Fig. 1.10c).

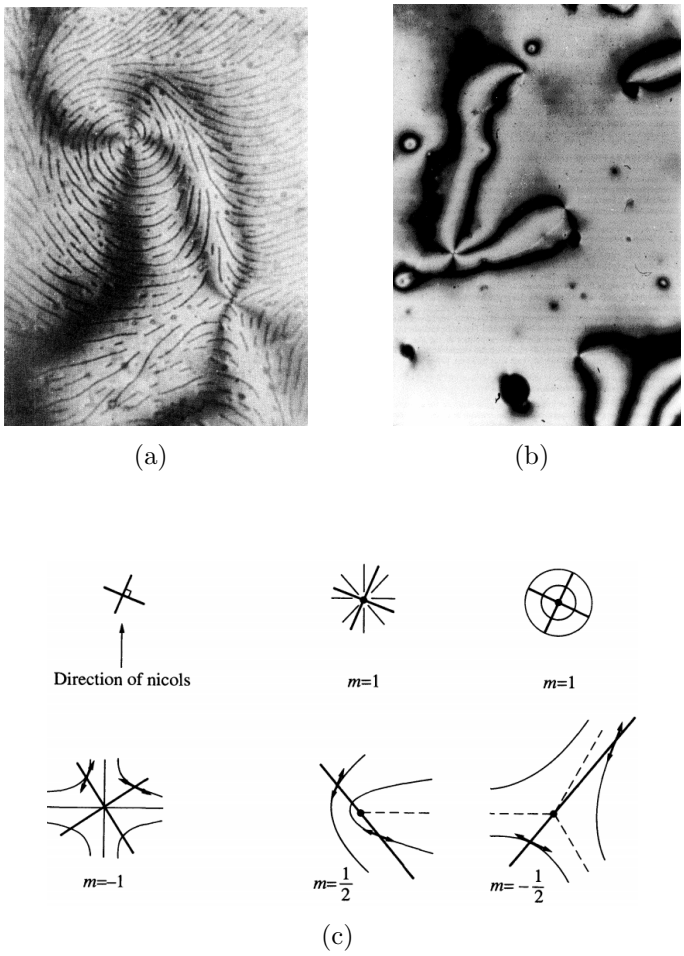


Figura 1.10: Ejemplos de defectos topológicos. Reproducido de [5].

1.4. Estado del arte mesógenos y nanopartículas

Hoy día es posible realizar una variedad extraordinaria de sistemas por medio de la nanotecnología utilizando las propiedades de los mesógenos, avances casi inconcebibles hace unas pocas décadas.

Los cristales líquidos son atractivos por sus excelentes propiedades electro-ópticas, de gran interés para aplicaciones como lo son celulares y televisores con pantallas de cristal líquido, gracias a que son buenos portadores de iones libres. Los investigadores han trabajado resolver este problema [14] tomando un cristal líquido, E7, el cual es un mesógeno calamítico y dopándolo con nanopartículas de grafeno en 10-3 % en peso. Obtienen mejoras notables ante las respuestas electro ópticas del mesógeno dopado.

El autoensamblaje hoy día es utilizado para producir estructuras a mesoescalas, por ejemplo en la producción de metamateriales quirales ópticamente activos[25]. Se utiliza un método en el cual se producen nanopartículas con geometría helicoidal por medio de las interacciones de cristales líquidos y nanopartículas de oro en películas delgadas. El fluido mesogénico pasa por las fases isótropa y esméctica y tiene 3 fases cristalinas.

Por otra parte se busca explotar las propiedades geométricas de los confinamientos. Por ejemplo, colocando un cristal líquido y óxido de grafeno, el cual es un coloide bidimensional. El material autoensambla en una geometría esférica; forma microesferas con defectos topológicos en el centro. Esto tiene como posible aplicación desarrollar materiales funcionales o microsdispositivos basados en nanohojas de óxido de grafeno. [13].

Capítulo 2

Objetivos

Objetivo general

Aplicar el análisis de estabilidad lineal a un modelo dinámico de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) que describe la separación de una mezcla de mesógenos y nanopartículas, para identificar las condiciones de inestabilidad bajo las cuales es posible observar el autoensamblaje de estructuras de nanopartículas. Mediante la solución numérica de las EDP no lineales verificaremos que al aplicar una pequeña perturbación con los criterios de inestabilidad es posible favorecer la formación de patrones.

Objetivos específicos

1. Partiendo de un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales que describen la dinámica de una mezcla de mesógenos y nanopartículas, describir mediante el análisis de estabilidad lineal la estabilidad de a estados estacionarios y homogéneos sometidos a perturbaciones armónicas en términos del número de onda de los modos de Fourier correspondientes.

2. Determinar los efectos de aplicar perturbaciones del tipo onda plana al sistema, resolviendo numéricamente las ecuaciones diferenciales parciales que describen su evolución y determinar si resultan en el autoensamble de estructuras de nanopartículas para el caso en que esas perturbaciones correspondan a modos linealmente inestables.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo, describimos la termodinámica de una mezcla de mesógenos y nanopartículas [27] mediante un modelo para su funcional de energía libre. A continuación, a partir de dicho funcional de energía libre, aplicamos el modelo C de Hohenberg y Halperin [1] para obtener las ecuaciones dinámicas que describen la separación de las nanopartículas y el cristal líquido. Finalmente, llevamos a cabo un análisis de estabilidad lineal[8], linealizando las ecuaciones dinámicas para pequeñas perturbaciones armónicas alrededor de un estado estacionario. Con ello determinaremos cuáles son los números de onda k para dichas perturbaciones que dan lugar a modos linealmente estables o inestables. Los modos inestables son los que favorecerán la formación de patrones en las ecuaciones dinámicas no lineales. Por esa razón, la última sección del capítulo describe el método de diferencias finitas para resolver este tipo de ecuaciones numéricamente.

3.1. Modelo de energía libre para parámetros de orden conservados y no conservados

3.1.1. Energía libre de Landau-de Gennes

Los modelos de energía libre son útiles para estudiar con más facilidad sistemas que contienen gran cantidad de partículas (por ejemplo 10^{23} átomos), en lugar de estudiarlas de manera individual.

Podemos observar variables macroscópicas de un sistema que contiene grandes números de partículas, como la densidad o la magnetización, medir sus fluctuaciones y respuesta a campos externos. Con estas cantidades macroscópicas estudiamos las

fases termodinámicamente estables de la materia (líquidos, solidos y gases) o sus índices de refracción y difracción (aislantes, metales y semiconductores, etc).

La teoría de campo medio es útil para describir propiedades termodinámicas de sistemas que se modelan con un parámetro de orden. Es útil si las fluctuaciones espaciales no son importantes. Un ejemplo importante del uso de teoría de campo medio es su aplicación [23] para un ferromagneto. En la teoría de campo medio de Landau, la energía libre puede describirse mediante el promedio del parámetro de orden $\langle\phi\rangle$, que corresponde a la magnetización media.

Dada la simetría de la fase respecto a inversión en un plano perpendicular a la magnetización, la energía libre debe ser invariante ante la transformación $\langle\phi\rangle = -\langle\phi\rangle$. Por lo tanto, la densidad de energía libre de Landau para el modelo de Ising es:

$$\mathcal{F}_m = \frac{r}{2}\langle\phi\rangle^2 + \frac{u}{4}\langle\phi\rangle^4, \tag{3.1}$$

donde r es un parámetro dependiente de la temperatura y u es una constante fenomenológica.

Por otra parte, para un cristal líquido, la teoría de campo medio más simple para su energía libre depende del parámetro de orden S llamado nematización, que para un sistema tridimensional se define como

$$S = \langle P_2(\cos\theta)\rangle, \tag{3.2}$$

donde $P_2(x)$ es el segundo polinomio de Legendre, θ es el ángulo formado entre el eje de simetría de una molécula del cristal líquido y un vector unitario $\hat{\mathbf{n}}$ en la dirección del eje óptico del mismo.

A diferencia de la magnetización, el estado físico de un cristal líquido no es el mismo cuando el parámetro de orden cambia de signo: una nematización positiva indica una preponderancia de moléculas con su eje paralelo al eje óptico, mientras que una nematización negativa indica preponderancia de moléculas con su eje perpendicular al eje óptico. Por esta razón, para cristales líquidos tridimensionales, el modelo para la densidad de energía libre propuesto por de Gennes puede contener término impares en S [5],

$$f(S) = \frac{r}{2}S^2 - \frac{w}{3}S^3 + \frac{u}{4}S^4 + \frac{K}{2}(\nabla S)^2, \tag{3.3}$$

donde $r(T) = a(T - T^*)$, w, u y K son parámetros fenomenológicos, que se determinan experimentalmente dependiendo del mesógeno a modelar.

En particular, si nos referimos a T_c como el punto de aclaramiento o temperatura de la transición isótropo-nemático, T^* es el límite de la metaestabilidad de la fase isótropa y es una temperatura que difiere de T_c en unos pocos kelvin.

Por ejemplo, para la N-(4-Metoxibenzilideno)-4-butilanilina (MBBA) [28], los valores relevantes son $T_c = 46$ °C, $T^* = 45$ °C, $a = 0.42 \times 10^3$ J/(m^3 °C), $w = 2.1333 \times 10^3$ J/m^3, $u = 8.75 \times 10^2$ J/m^3. Para el parámetro K, podemos tomar el promedio de las tres constantes elásticas $K_{11} = 0.6 \times 10^{-11}$ N, $K_{22} = 0.4 \times 10^{-11}$ N y $K_{33} = 0.75 \times 10^{-11}$ N.

Para describir simultáneamente el grado de nematización y la orientación del cristal líquido, es preciso definir un parámetro de orden tensorial, $\mathbf{Q}$, llamado tensor de alineación:

$$\mathbf{Q} = \langle \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} - \mathbf{I}/d \rangle, \tag{3.4}$$

donde $\hat{\mathbf{u}}$ es un vector unitario que apunta en la dirección del eje de simetría de una molécula en el cristal líquido, d es la dimensión espacial del sistema e $\mathbf{I}$ es el tensor identidad.

En tres dimensiones, las componentes cartesianas de $\mathbf{Q}$ son nueve:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{13} & Q_{32} & Q_{33} \end{pmatrix} \tag{3.5}$$

Sin embargo, el parámetro de orden tensorial tiene entre sus propiedades ser un tensor simétrico y con traza nula, por lo que solamente tiene cinco grados de libertad:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_1 & Q_2 & Q_3 \\ Q_2 & Q_5 & Q_6 \\ Q_3 & Q_6 & -(Q_1 + Q_5) \end{pmatrix} \tag{3.6}$$

En términos del tensor de alineación, la energía libre del cristal líquido se puede escribir como sigue [5]:

$$\mathcal{F}_{cl} = \mathcal{F}_o + \frac{r}{2} Tr(\mathbf{Q}^2) - \frac{w}{3} Tr(\mathbf{Q}^3) + \frac{u}{4} Tr(\mathbf{Q}^4) + O\left(Tr[\mathbf{Q}^5]\right), \tag{3.7}$$

Cuando el cristal líquido se encuentra en la fase isótropa, el parámetro de orden tensorial es nulo. Entonces, conviene definir $\mathcal{F}_o = 0$ en (3.7) para que la energía libre de la fase isótropa en nuestro modelo sea cero.

3.2. Modelos cinéticos para parámetros de orden conservados y no conservados

Partiendo de un modelo de energía libre podemos describir un sistema termodinámico, el parámetro de orden asociado a los cristales líquidos es una cantidad no conservada, podemos estudiar la cinética mediante el modelo A. El modelo B nos ayuda a describir la cinética para cantidades conservadas, es decir, se obtienen ecuaciones diferenciales parciales asociadas a la dinámica de estos sistemas.

3.2.1. Modelo A

Consideremos un parámetro de orden no conservado ϕ, por ejemplo el parámetro de orden en los cristales líquidos o la magnetización en los ferromagnetos. Como explicamos en este capítulo, podemos describir sus propiedades termodinámicas mediante modelos de energía libre.

Para obtener la dinámica asociada a una funcional de energía libre con un parametro de orden no conservado, consideremos la ecuación de Langevin para el modelo A[6]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\Gamma_\phi \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \right) + \eta(\vec{r}, t), \tag{3.8}$$

en donde $\eta(\vec{r}, t)$ es ruido térmico y Γ_ϕ es un coheficiente asociado a la movilidad.

3.2.2. Modelo B

Las propiedades termodinámicas para cantidades conservadas c, por ejemplo, nanopartículas de oro o una solución de coloides también se describe mediante una funcional de energía libre $\mathcal{F}$, para describir la cinética consideremos la ecuación de Langevin para el modelo B:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \Gamma_c \nabla^2 \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta c} \right) + \xi(\vec{r}, t), \tag{3.9}$$

en donde $\xi(\vec{r}, t)$ es ruido térmico y Γ_c es un coheficiente asociado a la movilidad.

3.2.3. Modelo C

Si tenemos sistema que se describa mediante algunos parámetros de orden conservados y otros parámetros de orden no conservados, puede proponerse una funcional

de energía libre que describa algunas propiedades termodinámicas de estos sistemas acoplados. Para describir la dinámica correspondiente, Halperin y Hohenberg[1] proponen obtener un sistema reacción difusión de EDP acopladas, las ecuaciónes son:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = -\Gamma_\phi \left[\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}\right] + \eta(\vec{r}, t), \tag{3.10}$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \Gamma_c \nabla^2 \left[\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta C}\right] + \xi(\vec{r}, t). \tag{3.11}$$

3.3. Análisis de estabilidad lineal

Para explicar como funciona el análisis de estabilidad lineal, consideremos un sistema reacción difusión, por ejemplo los patrones de Turing para una mezcla de dos especies químicas. En las ecuaciones (3.12) y (3.13) se describe su dinámica:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = au - bv + D_u \nabla^2 u \tag{3.12}$$

$$\frac{\partial v}{\partial v} = cu - dv + D_v \nabla^2 v \tag{3.13}$$

Consideremos un estado base en el cual el sistema sea uniforme y homogéneo: $u(r,t) = u_0$ y $v((r,t) = v_0$ eso sucede cuando $au - bv = 0$ y $cu - dv = 0$. Sea $\delta u(k,t)$ y $\delta v(k,t)$ una pequeña perturbación, donde:

$$\begin{bmatrix} \delta u(k,t) \\ \delta v(k,t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_u \\ A_v \end{bmatrix} e^{\sigma(k)t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{3.14}$$

De esta forma podemos escribir una perturbación respecto a los estados estacionarios.

$$u = u_0 + \delta u(k,t) \tag{3.15}$$

$$v = v_0 + \delta v(k,t) \tag{3.16}$$

Tengamos en cuenta que.

$$\nabla^2 \delta u(k,t) = A_u \nabla^2 e^{\sigma(k)t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = -k^2 \delta u(k,t) \tag{3.17}$$

Para poder expresar la parte lineal de (3.12) y (3.13) sustituimos (3.15), (3.16) y (3.17) desarrollando en la perturbación. El resultado es la parte lineal a las EDP:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \delta u(k,t) \\ \delta v(k,t) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} a - D_v k^2 & b \\ c & d - D_u k^2 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \delta u(k,t) \\ \delta v(k,t) \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} \delta u(k,t) \\ \delta v(k,t) \end{bmatrix}, \tag{3.18}$$

con

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} a - D_v k^2 & b \\ c & d - D_u k^2 \end{pmatrix} \tag{3.19}$$

donde $\mathbf{M}$ es conocida como matriz dinámica y depende de constantes fenomenológicas y número de onda k asociadas a las perturbaciones.

La matriz dinámica es de vital importancia, sus eigenvalores $\sigma_n(k)$ describen tasas de crecimientos de modos de Fourier de la ecuación (3.18).Para obtener las tasas de crecimiento de modos:

$$det\,(\mathbf{M} - \sigma_n(k)\mathbf{I}) = 0 \tag{3.20}$$

$$\sigma_n(k) = \frac{1}{2} tr(\mathbf{M}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{[tr(\mathbf{M})]^2 - 4\,det(\mathbf{M})}. \tag{3.21}$$

Si $\mathrm{Re}[\sigma_n(k)] < 0$ se tiene estabilidad lineal, es decir, no hay formación de estructuras ya que esos modos de perturbación no contribuyen a sacar al sistema del estado base. Por otra parte, si $\mathrm{Re}[\sigma_n(k)] > 0$ se tiene inestabilidad lineal, lo que nos lleva a salir del estado base y ver formación de estructuras.

Criterios de estabilidad

Una vez conocida la matriz dinámica $M^{n\times n}$, por ejemplo la ecuación (3.19) obtenemos los eigenvalores que dependerán del número de onda $\sigma_n(k)$, nos referimos a $\sigma_n(k)$ como la tasa de crecimiento de modos. Es necesario identificar cuando tenemos valores reales o imaginarios en las tasas de crecimiento $Re\,[\sigma(k)] = 0$ e $Im\,[\sigma(k)] = 0$, y nos referimos a los valores reales como estabilidades o inestabilidades estacionarias, para los valores complejos similarmente los llamamos estabilidad o inestabilidad oscilatoria.

Inestabilidades tipo 1

En la figura 3.1 se muestra k_c, que se refiere al valor de k para el cual $Re[\sigma(k)] = 0$, cuando $Re[\sigma(k)] > 0$ tenemos inestabilidad, de igual modo si $Re[\sigma(k)] < 0$ tenemos estabilidad, el sistema el cual se quiera analizar contendrá parámetros de control p los cuales contribuirán a que el sistema sea estable o inestable. A continuación explicamos los tipos de inestabilidad típicos.

La inestabilidad tipo 1 se caracteriza por tener geometría de parábola lo que hace que $Re[\sigma(k)] > 0$ pueda definirse en una banda de valores para los cuales $k_n^- < k_c < k_n^+$.

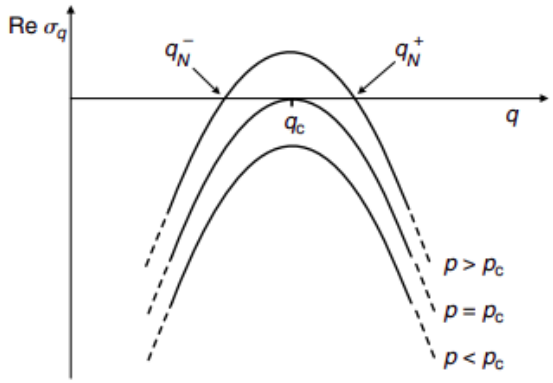


Figura 3.1: Inestabilidades tipo 1. Reproducido de [8].

Inestabilidad tipo 2

En la figura 3.2 se muestra que si $k = 0$ entonces $Re[\sigma(k)] = 0$, por lo que hay inestabilidad solo para valores de $k > 0$, esto depende en gran medida de los valores que sean asignados a los parámetros de control p, un ejemplo de ello es que $Max\{Re[\sigma(k)]\}$ ocurre solo cuando $p > p_c$, esto es dar valores a los parámetros de tal forma que $Re[\sigma(k)] > 0$.

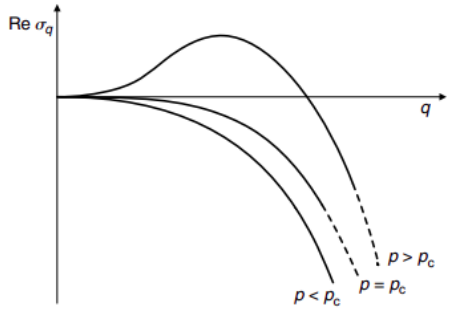


Figura 3.2: Inestabilidades tipo 2. Reproducido de [8].

Inestabilidad tipo 3

De la figura 3.3 puede deducirse que Max$\{$Re$[\sigma(k)]\}$ se encuentra estrictamente para $k = 0$, la estabilidad o inestabilidad estacionaria depende en gran medida de los valores de los parámetros p.

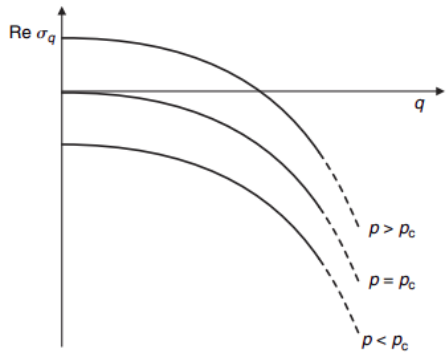


Figura 3.3: Inestabilidades tipo 3. Reproducido de [8].

3.3.1. Solución numérica de ecuaciones diferenciales parciales

Las EDP pueden resolverse mediante métodos de aproximación, entre ellos, los métodos numéricos[30], en los experimentos[29] es normal obtener margenes de error en los datos, por ejemplo, cifras significativas que resultan en errores de redondeo, tanto los métodos analíticos como numéricos de solución proporcionan resultados que son aproximaciones numéricas de un problema real. Existe un criterio con el cual podemos considerar si el método de diferencias finitas es confiable.

Teorema de equivalencia de Lax[32]: Dado un problema matemáticamente bien planteado y con condiciones iniciales, su aproximación en diferencias finitas es consistente y estable si y solo si su solución converge a la solución del problema real.

Método de diferencias para una función que depende de una variable.

Consideremos una función en dos dimensiones $u(x)$ con derivadas finitas y continuas, nos movemos una distancia progresiva $x + h$ y regresiva $x - h$ para rodear al punto x, entonces una aproximación alrededor de estos puntos puede obtenerse mediante una serie de Taylor:

$$u(x+h) = u(x) + hu'(x) + \frac{1}{2}h^2u''(x) + O(h)^3, \tag{3.22}$$

$$u(x-h) = u(x) + hu'(x) - \frac{1}{2}h^2u''(x) + O(h)^3. \tag{3.23}$$

Restando las ecuaciones (3.22) y (3.23), si consideramos que h es una cantidad muy pequeña las potencias superiores de orden $O(h^3)$ pueden ser despreciadas:

$$u'(x) \approx \frac{1}{2h}\left[u(x+h) - u(x-h)\right]. \tag{3.24}$$

Similarmente sumando las ecuaciones (3.22) y (3.23) obtenemos:

$$u''(x) \approx \frac{1}{h^2}\left[u(x+h) - 2u(x) + u(x-h)\right]. \tag{3.25}$$

La finalidad de escribir las ecuaciones (3.24) y (3.25) es expresar la primer y segunda derivada mediante una forma algebraica que nos ayude a obtener una aproximación con un error de truncación $O(h^3)$. Geométricamente (3.24) nos da una aproximación a la pendiente de la tangente en $(x, u(x))$ utilizando la pendiente de la recta que pasa por $(x-h, u(x-h))$ y $(x+h, u(x+h))$. Recordemos que entre más pequeño sea h mejor nos aproximaremos a la solución. Entendido esto, podemos clasificar las diferencias finitas en tres representaciones[31]:

- Aproximación por diferencia central: Aproximación a la pendiente de la tangente en $(x, u(x))$ mediante la pendiente de la recta que pasa por $(x-h, u(x-h))$ y $(x+h, u(x+h))$, como se obtuvo en la ecuación (3.24)

- Aproximación por diferencia regresiva: Aproximación a la pendiente de la tangente en $(x, u(x))$ mediante la pendiente de la recta que pasa por $(x, u(x))$ y $(x+h, u(x+h))$
$$u'(x) \approx \frac{1}{h}\left[u(x) - u(x-h)\right]. \tag{3.26}$$

- Aproximación por diferencia progresiva: Aproximación a la pendiente de la tangente en $(x, u(x))$ mediante la pendiente de la recta que pasa por $(x, u(x))$ y $(x-h, u(x-h))$.
$$u'(x) \approx \frac{1}{h}\left[u(x+h) - u(x)\right]. \tag{3.27}$$

Método de diferencias finitas para una función dependiente de dos variables.

Ahora que entendemos conceptualmente el sentido de las aproximaciones de diferencias finitas, sea $u(x, y)$ una función continua en x e y, y consideremos la siguiente notación indicial:

$$u(x, y) = u_{i,j} \tag{3.28}$$

$$u(x + \Delta x, y) = u_{i+1,j} \tag{3.29}$$

$$u(x - \Delta x, y) = u_{i-1,j} \tag{3.30}$$

$$u(x, y + \Delta y) = u_{i,j+1} \tag{3.31}$$

$$u(x, y - \Delta y) = u_{i,j-1} \tag{3.32}$$

Las anteriores ecuaciones pueden interpretarse visualmente en la figura 3.4

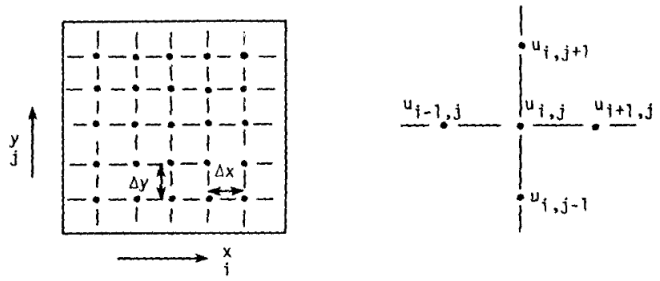


Figura 3.4: Malla de diferencias finitas para un sistema en un dominio bidimensional $u(x, y)$. Reproducido de [29].

Anteriormente para $u(x)$ aproximamos sus derivadas totales como ecuaciones algebraicas, ahora que tenemos una función de dos variables $u(x, y)$ recurrimos a aproximar sus derivadas parciales. Análogamente, mediante el teorema de Taylor se obtiene para las derivadas de primer orden:

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2\Delta x} \qquad \text{(aproximación central)}, \tag{3.33}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} \qquad \text{(diferencias progresivas)}, \tag{3.34}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} \qquad \text{(diferencias regresivas)}, \tag{3.35}$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} \approx \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j-1}}{2\Delta y} \qquad \text{(aproximación central)}, \tag{3.36}$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} \approx \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{\Delta y} \qquad \text{(diferencias progresivas)}, \tag{3.37}$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} \approx \frac{u_{i,j} - u_{i,j-1}}{\Delta y} \qquad \text{(diferencias regresivas)}. \tag{3.38}$$

En el caso de las derivadas de segundo orden:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \approx \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} \qquad \text{(aproximación central)}, \tag{3.39}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \approx \frac{u(x, y+h)_{i,j+1} - 2u_{i,j} + u_{i,j-1}}{(\Delta y)^2} \qquad \text{(aproximación central)}. \tag{3.40}$$

Método de diferencias finitas para una mezcla de mesógenos y nanopartículas

En la sección anterior explicamos como funciona el método de diferencias finitas, como explicaremos en el siguiente capítulo, las ecuaciones (4.11) y (4.12):

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \nabla^2 s - s(\text{sgn}(r) + c + s^2),$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R\nabla^2[c + \alpha' s^2],$$

describen la dinámica para una mezcla de mesógenos y nanopartículas. Mediante el método de diferencias finitas (diferencias progresivas) escribiremos su aproximación, para las derivadas temporales tenemos:

$$\frac{\partial s}{\partial t} \approx \frac{s(t+dt) - s(t)}{dt}, \tag{3.41}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx \frac{c(t+dt) - c(t)}{dt}. \tag{3.42}$$

Similarmente utilizando diferencia central para el Laplaciano en dos dimensiones tenemos:

$$\nabla^2 s \approx \frac{s(x+\Delta x, y) + s(x-\Delta x, y) + s(x, y+\Delta y) + s(x, y-\Delta y) - 4s(x,y)}{dx^2}, \tag{3.43}$$

$$\nabla^2 c \approx \frac{c(x+\Delta x, y) + c(x-\Delta x, y) + c(x, y+\Delta y) + c(x, y-\Delta y) - 4c(x,y)}{dx^2}. \tag{3.44}$$

En resumen las ecuaciones (3.41) (3.42), (3.43) y (3.44) son las aproximaciones para las derivadas de las ecuaciones (4.11) y (4.12).

Solución numérica de EDP utilizando *Python*

Conocidas las aproximaciones de nuestro sistema de ecuaciones, resolvemos en el lenguaje de programación *Python* [35], consideremos un dominio $E = [-1, 1]^2$, entonces:

```
cc= s[1:-1,1:-1]
sc= c[1:-1,1:-1]
```

en donde las matrices cc y sc contienen los valores s y c en nuestro *grid* 2D de tamaño N, por otra parte, podemos asignar valores a los mismos.

```
c = np.full((N,N), 0.010)
s = np.full((N,N), 0.001)
```

discretizamos el tiempo y el espacio mediante una condición que asegure tener un método numérico estable

$$dt \leq \frac{dx^2}{2}. \tag{3.45}$$

El código relacionado al laplaciano de las ecuaciones (3.43) y (3.44) para el dominio $E = [-1, 1]^2$, como se muestra en estas ecuaciones tomamos cinco puntos relativos al centro (arriba, abajo, derecha e izquierda) su forma en el código viene dado por:

```
def laplacian(Z):
Ztop = Z[0:-2,1:-1]
Zleft = Z[1:-1,0:-2]
```

```
    Zbottom = Z[2:,1:-1]
    Zright = Z[1:-1,2:]
    Zcenter = Z[1:-1,1:-1]
    return (Ztop + Zleft + Zbottom + Zright- 4 * Zcenter) / dx**2
```

Ya conocidos estos elementos escribimos las aproximaciones (3.41) (3.42), (3.43) y (3.44) en el código para las aproximaciones de las ecuaciones (4.11) y (4.12):

```
s[1:-1,1:-1] = sc + dt*(nabla2_s-sgn(r)*s_c - sc**3 - sc*cc )

c[1:-1,1:-1] = cc + dt*R*nabla2_aux
```

En donde:

```
aux = c + alpha * s**2
nabla2_aux = laplacian2D(aux,dx,dy)
nabla2_s = laplacian2D(s,dx,dy)
```

Necesitamos construir una función que resuelva paso a paso la evolución en el tiempo, primero definimos:

```
N=          #tamaño de nuestro grid
dx =        #paso en el espacio
T =         #tiempo total
dt =        #paso en el tiempo
n = int(T/dt)

R =         # Constante asociada a nuestras EDP
alpha =     # Constante asociada a nuestras EDP
sgn(r) =    # Constante asociada a nuestras EDP
```

Hasta ahora explicamos el método de diferencias finitas, aplicandolo a nuestro sistema de interes, con las herramientas de programación en *Python*, construimos una función que resuelve las EDP (4.11) y (4.12)

```
    def solve_dynamics(s, c, dx, dy, dt, n, T, R, alpha, r):
    for i in prange(n):
        aux = c + alpha * s**2
        nabla2_aux = laplacian2D(aux,dx,dy)
        nabla2_s = laplacian2D(s,dx,dy)
        s[1:-1,1:-1] = sc + dt*(nabla2_s - r*sc - sc**3 - sc*cc)
        c[1:-1,1:-1] = cc + dt * R * nabla2_aux
```

Capítulo 4

Resultados analíticos

Al obtener las ecuaciones diferenciales parciales lineales con coeficientes constantes que describen la evolución temporal de los campos de interés, es posible obtener soluciones analíticas. En la aproximación lineal, podemos analizar la solución particular asociada a un modo de Fourier que depende exponencialmente de un número de onda dado, y estudiar las condiciones que hacen que esta perturbación al sistema sea linealmente estable o inestable. Tenemos que hacer este análisis tomando en cuenta (en cada caso) si el parámetro de orden es de tipo escalar o tensorial, si el dominio es bidimensional o tridimensional, y si la transición ocurre de la fase isótropa a la nemática o viceversa.

4.1. Energía libre de la mezcla

Al considerar la mezcla de nanopartículas con mesógenos, debemos añadir términos en la densidad de energía libre que dependen de la concentración C de nanopartículas. El modelo C de Hohenberg y Halperin [1] usa un término cuadrático en C para la contribución a la energía libre debida a las interacciones entre nanopartículas, a la cual nosotros proponemos añadir un término de acoplamiento entre C y el parámetro de orden del cristal líquido. En particular, para el modelo de parámetro de orden escalar, que sólo toma en cuenta la nematización, proponemos:

$$f(S,C) = \frac{1}{2}(r + \alpha C)S^2 - \frac{w}{3}S^3 + \frac{u}{4}S^4 + \frac{K}{2}(\nabla S)^2 + \frac{\omega}{2}C^2, \tag{4.1}$$

donde ω es un parámetro proporcional al segundo coeficiente virial de las nanopartículas y α es un parámetro de acoplamiento entre el campo conservado C y el campo no conservado S.

Por su parte, para el modelo de parámetro de orden tensorial, en términos del tensor de alineación, proponemos la siguiente densidad de energía libre:

$$f(\mathbf{Q}, C) = \frac{1}{2}(r + \alpha C)\mathrm{Tr}(\mathbf{Q}^2) - \frac{w}{3}\mathrm{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{u}{4}\mathrm{Tr}(\mathbf{Q}^4) + \frac{K}{2}\mathrm{Tr}\left[(\nabla\mathbf{Q})^2\right] + \frac{\omega}{2}C^2. \quad (4.2)$$

4.2. Ecuaciones dinámicas para la mezcla de mesógenos y nanopartículas

Al tener una mezcla de mesógenos y nanopartículas, tenemos un campo conservado asociado a las nanopartículas y tenemos un campo no conservado, asociado al orden nemático del cristal líquido, por ello consideremos el modelo C de Halperin y Hohenberg [1].

La cinética para una mezcla de nanopartículas y mesógenos con parámetro de orden de naturaleza escalar se debe obtener mediante las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = -\Gamma_S \left[\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta S}\right] \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \Gamma_C \nabla^2 \left[\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta C}\right] \quad (4.4)$$

Para obtener la evolución temporal de los campos acoplados para un cristal líquido descrito por el tensor de alineación, necesitamos proyectar la derivada funcional al espacio de tensores simétricos sin traza. Esto se consigue tomando la parte simétrica sin traza de la derivada funcional:

$$\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial \tau} = -\Gamma_Q \left[\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \mathbf{Q}} - \frac{1}{3}\mathrm{Tr}\left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \mathbf{Q}}\mathbf{1}\right)\right] \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \Gamma_C \nabla^2 \left[\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta C}\right] \quad (4.6)$$

4.2.1. Ecuaciones dinámicas en 2D con parámetro de orden escalar

Al ser descrito mediante un parámetro de orden escalar, consideramos que en dos dimensiones un cristal líquido es uniaxial. Sea S el parámetro de orden escalar :

$$S = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle, \quad (4.7)$$

donde θ es el ángulo entre el director y el eje principal de un mesógeno dado.

Aplicando las ecuaciones (4.3) y (4.4) en (4.1) obtenemos las EDP acopladas que describen la cinética para una mezcla de nanopartículas y mesógenos con parámetro de orden con naturaleza escalar S.

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = -\Gamma_S \left[K\nabla^2 S + rS + uS^3 + \alpha SC \right] \tag{4.8}$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \Gamma_C \nabla^2 \left[C + \frac{\alpha}{2} S^2 \right] \tag{4.9}$$

Cabe mencionar que, en dos dimensiones, las potencias impares de $\mathrm{Tr}[\mathbf{Q}^n]$ son nulas. Esto quiere decir que el término $\frac{w}{3}S^3$ no aparece en la densidad de energía libre este caso.

Consideremos el siguiente cambio de variables para escribir la dinámica del sistema en unidades reducidas

$$\mathbf{x} \longrightarrow \sqrt{\frac{r}{K}}\mathbf{r} \qquad S \longrightarrow \sqrt{\frac{u}{|r|}}s \qquad \tau \longrightarrow |r|\Gamma_Q t \qquad C \longrightarrow \frac{\alpha}{|r|}c \tag{4.10}$$

Reescribiendo las ecuaciones de evolución en variables reducidas:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \nabla^2 s - s(\mathrm{sgn}(r) + c + s^2), \tag{4.11}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R\nabla^2[c + \alpha' s^2], \tag{4.12}$$

en donde $R = \frac{\omega}{K}\frac{\Gamma_C}{\Gamma_S}$ y $\alpha' = \frac{\alpha^2}{2\omega u}$. Por otra parte $\mathrm{sgn}(r) = 1$ si $r > 0$ y $\mathrm{sgn}(r) = -1$ si $r < 0$.

4.2.2. Ecuaciones dinámicas en 3D con parámetro de orden escalar

En el caso tridimensional, aplicando las ecuaciones (4.3) y (4.4) en (4.1) obtenemos las EDP acopladas que describen la cinética para una mezcla de nanopartículas y mesógenos con parámetro de orden con naturaleza escalar S en 3 dimensiones.

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = -\Gamma_S \left[K\nabla^2 S + rS + wS^2 + uS^3 + \alpha SC \right], \tag{4.13}$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \Gamma_C \nabla^2 \left[C + \frac{\alpha}{2} S^2 \right]. \tag{4.14}$$

Usando de nuevo el cambio de variables dado en (4.10), las ecuaciones dinámicas quedan como sigue:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \nabla^2 s - s(\mathrm{sgn}(r) + c + s^2) + \beta s^2, \tag{4.15}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R\nabla^2[c + \alpha' s^2], \tag{4.16}$$

donde, de nuevo, $R = \frac{\omega}{K}\frac{\Gamma_C}{\Gamma_S}$, $\alpha' = \frac{\alpha^2}{2\omega u}$, pero ahora aparece el nuevo parámetro adimensional $\beta = \frac{w}{\sqrt{|r|u}}$.

4.2.3. Ecuaciones dinámicas en 2D con parámetro de orden tensorial

Consideremos el vector de orientación molecular: $\mathbf{u}$, con ello escribimos el tensor de alineación:

$$\mathbf{Q} = \langle \mathbf{uu} - \mathbf{I}/d \rangle \tag{4.17}$$

En dos dimensiones $d = 2$ y las componentes de $\mathbf{Q}$ son cuatro:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} \\ Q_{12} & -Q_{11} \end{pmatrix} \tag{4.18}$$

Al sustituir la ecuación para la energía libre (4.2) en las ecuaciones (4.5) y (4.6), obtenemos la dinámica asociada al caso bidimensional con un parámetro de orden tensorial:

$$\frac{\partial Q_1}{\partial \tau} = -\Gamma_Q \left[K\nabla^2 Q_1 + rQ_1 + WQ_1Q_2^2 + uQ_1^3 + \alpha Q_1 C \right] \tag{4.19}$$

$$\frac{\partial Q_2}{\partial \tau} = -\Gamma_Q \left[K\nabla^2 Q_2 + rQ_2 + WQ_2Q_1^2 + uQ_2^3 + \alpha Q_2 C \right] \tag{4.20}$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \Gamma_C \nabla^2 [C + \frac{\alpha}{2}(Q_1^2 + Q_2^2)], \tag{4.21}$$

Consideremos ahora el siguiente cambio de variable para re-escribirlas en términos de variables adimensionales:

$$\mathbf{x} \longrightarrow \sqrt{\frac{|r|}{K}}\mathbf{r} \qquad \mathbf{Q} \longrightarrow \sqrt{\frac{u}{|r|}}\mathbf{q} \qquad \tau \longrightarrow |r|\Gamma_{\mathbf{Q}}t \qquad C \longrightarrow \frac{\alpha}{|r|}c. \tag{4.22}$$

Sustituyendo las definiciones de (4.22) en las ecuaciones dinámicas, obtenemos las ecuaciones correspondientes para sistemas bidimensionales con parámetro de orden tensorial:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = \nabla^2 q_1 - q_1(\mathrm{sgn}(r) + q_1^2 + q_2^2 + c) \tag{4.23}$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = \nabla^2 q_2 - q_2(\mathrm{sgn}(r) + q_2^2 + q_2^2 + c) \tag{4.24}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R\nabla^2[c + \alpha'(q_1^2 + q_2^2)] \tag{4.25}$$

En donde $R = \frac{\omega}{K}\frac{\Gamma_C}{\Gamma_S}$, $\alpha' = \frac{\alpha^2}{2\omega u}$.

4.2.4. Ecuaciones dinámicas en 3D con parámetro de orden tensorial

Utilizando el mismo procedimiento que en los casos anteriores, de (4.5) y (4.6) utilizamos (4.2) para escribir la dinámica en unidades reducidas para sistemas tridimensionales con parámetro de orden tensorial:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = \nabla^2 q_1 - q_1(c + \mathrm{sgn}(r) + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_1 q_5 + q_5^2 + q_6^2) + \frac{1}{3}(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 - 2q_1 q_5 - 2(q_5^2 + q_6^2))\beta \tag{4.26}$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = \nabla^2 q_2 - q_2(c + \mathrm{sgn}(r) + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_1 q_5 + q_5^2 + q_6^2) + (q_2(q_1 + q_5) + q_3 q_6)\beta \tag{4.27}$$

$$\frac{\partial q_3}{\partial t} = \nabla^2 q_3 - q_3(c + \mathrm{sgn}(r) + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_1 q_5 + q_5^2 + q_6^2) + (q_2 q_6 - q_3 q_5)\beta \tag{4.28}$$

$$\frac{\partial q_5}{\partial t} = \nabla^2 q_5 - q_5(c + \mathrm{sgn}(r) + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_1 q_5 + q_5^2 + q_6^2) + \frac{1}{3}(-2q_1^2 + q_2^2 - 2q_3^2 - 2q_1 q_5 + q_5^2 + q_6^2)\beta \tag{4.29}$$

$$\frac{\partial q_6}{\partial t} = \nabla^2 q_6 - q_6(c + \mathrm{sgn}(r) + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_1 q_5 + q_5^2 + q_6^2) + (q_2 q_3 - q_1 q_6)\beta \tag{4.30}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R\nabla^2(c + 2\alpha'(q1^2 + q2^2 + q3^2 + q1q5 + q5^2 + q6^2)) \tag{4.31}$$

En donde tenemos $R = \frac{\omega}{K}\frac{\Gamma_C}{\Gamma_S}$, $\alpha' = \frac{\alpha^2}{2\omega u}$ y, nuevamente, en tres dimensiones $\beta = \frac{w}{\sqrt{|r|u}}$.

4.2.5. Estados estacionarios para una mezcla de mesógenos y nanopartículas.

Para encontrar los estados estacionarios es necesario determinar si nuestro parámetro de orden es tensorial o escalar.

Escalar 2D

Consideremos los estados estacionarios s_0 y c_0; las derivadas temporales y espaciales serán nulas, y de (4.11) y (4.12) tenemos:

$$\frac{\partial s_0}{\partial t} = \nabla^2 s_0 - s_0(\mathrm{sgn}(r) + c_0 + s_0^2) \tag{4.32}$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} = R\nabla^2[c_0 + \alpha' s_0^2] \tag{4.33}$$

La perturbación se hace respecto a un estado base, es decir, cuando tenemos una mezcla uniforme y homogénea. Por ello no hay variaciones espaciales: $\nabla s_0 =$ y $\nabla c_0 = 0$ ni temporales $\frac{\partial s_0}{\partial t} = 0$ y $\frac{\partial c_0}{\partial t} = 0$. Nos referimos a esto como un estado estacionario y homogéneo. En nuestro caso, estos estados corresponden a:

$$s_0 = 0 \qquad \text{y} \qquad s_0 = \pm\sqrt{-(\mathrm{sgn}(r) + c_0)} \tag{4.34}$$

La solución $s_0 = 0$ corresponde al estado estacionario isótropo, y las otras soluciones corresponden a estados estacinarios nemáticos; en el presente trabajo nos enfocaremos en perturbaciones alrededor del estado estacionario isótropo.

Tensor 2D

En las ecuaciones (4.23), (4.24) y (4.25) los estados estacionarios están dados por:

$$-q_{10}(\mathrm{sgn}(r) + q_{10}^2 + q_{20}^2 + c_0) = 0 \tag{4.35}$$

$$-q_{20}(\mathrm{sgn}(r) + q_{20}^2 + q_{20}^2 + c_0) = 0 \tag{4.36}$$

Así podemos obtener los estados estacionarios:

$$q_{20} = q_{10} = 0 \qquad \text{y} \qquad q_{10} = \pm\sqrt{-(q_{20}^2 + \mathrm{sgn}(r) + c_0)} \tag{4.37}$$

Nuevamente, nos centraremos en este trabajo en el estado estacionario isótropo $q_{20} = q_{10} = 0$

Tensor 3D

Experimentalmente, los cristales líquidos suelen ser uniaxiales, es decir, que tienen simetría cilíndrica alrededor del director. Para un cristal líquido uniaxial, el tensor $\mathbf{q} = s\mathbf{T}_1$ es proporcional a una de las matrices de Gell-Mann[34]:

$$\mathbf{T}_1 = \begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-1}{\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \end{pmatrix} \tag{4.38}$$

Sustituyendo en las ecuaciones (4.26) a (4.31) obtenemos los elementos de las ecuaciones de evolución $q_1 \to \frac{-1}{\sqrt{6}}S, q_2 \to 0, q_3 \to 0, q_5 \to \frac{-1}{\sqrt{6}}S, q_6 \to 0$, al resolver obtenemos:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \nabla^2 s - s\left(\frac{s}{2} - \frac{\sqrt{6}}{6}\beta s + c + \mathrm{sgn}(r)\right) \tag{4.39}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R\nabla^2\left(\alpha' s^2 + c\right) \tag{4.40}$$

Los estados estacionarios a este caso son las raíces de la ecuación:

$$s_0\left(\frac{s_0^2}{2} - \frac{\sqrt{6}}{6}\beta s_0 + c_0 + \mathrm{sgn}(r)\right) = 0, \tag{4.41}$$

donde c_0 es una constante positiva.

De nuevo, obtendremos que hay un estado isótropo estacionario y homogéneo con $s_0 = 0$ y estados nemáticos con

$$S_0 = 0 \qquad \text{y} \qquad s_0 = -\frac{\beta}{\sqrt{6}} \pm \frac{\sqrt{-12c_0 - 12\text{sgn}(r) + \beta^2}}{\sqrt{6}} \tag{4.42}$$

4.2.6. Análisis de estabilidad

Linealización de las ecuaciones dinámicas

Proponemos una perturbación con respecto a los estados estacionarios[8], por ejemplo para el tensor 2D

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 + \delta\mathbf{q} \tag{4.43}$$

$$c = c_0 + \delta c \tag{4.44}$$

En las ecuaciones (4.23), (4.24) y (4.25) sustituimos (4.43) y (4.44). Luego, hacemos un desarrollo en serie y tomamos solo las potencias en $\delta\mathbf{q}$ y δc a primer orden. Esta es una aproximación en el que despreciamos los términos no lineales de órdenes mayores. Aplicando una transformada de Fourier a la dependencia espacial, los perturbaciones a los campos de interés quedan representadas en términos de sus componentes de Fourier con vector de onda $\mathbf{k}$, lo que nos lleva a poder escribir la ecuación en su forma lineal:

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \delta\mathbf{q}(k,t) \\ \delta c(k,t) \end{pmatrix} = M^{n\times n}\begin{pmatrix} \delta\mathbf{q}(k,t) \\ \delta c(k,t) \end{pmatrix} \tag{4.45}$$

En esta aproximación lineal a las ecuaciones dinámicas, cada modo de Fourier de las perturbaciones propuestas en (4.43) y (4.44) se puede representar como

$$\delta\mathbf{q}(\mathbf{k},t) = A_s e^{\sigma(k)t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{4.46}$$

$$\delta c(\mathbf{k},t) = A_c e^{\sigma(k)t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{4.47}$$

Nos referimos a la matriz $M^{n\times n}(\mathbf{k})$ como la matriz dinámica, cuyo tamaño proviene de las n ecuaciones dinámicas para los grados de libertad presentes.

Escalar 2D

Al realizar la linealización de las ecuaciones dinámicas (4.11) y (4.12) obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \delta s(k,t) \\ \delta c(k,t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -c_0 - k^2 - \mathrm{sgn}(r) - 3s_0^2 & -s_0 \\ -2k^2 R s_0 \alpha' & -k^2 R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta s(q,t) \\ \delta c(q,t) \end{pmatrix} \tag{4.48}$$

Por lo que la matriz dinámica es:

$$M = \begin{pmatrix} -c_0 - k^2 - \mathrm{sgn}(r) - 3s_0^2 & -s_0 \\ -2k^2 R s_0 \alpha' & -k^2 R \end{pmatrix} \tag{4.49}$$

y además podemos escribir las ecuaciones diferenciales parciales ahora lineales:

$$\frac{\partial \delta s}{\partial t} = \nabla^2 \delta s - (c_0 + \mathrm{sgn}(r) + 3s_0)\delta s - s_0 \delta c \tag{4.50}$$

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} = R\nabla^2 \left[2s_0 \alpha' \delta s + \delta c\right] \tag{4.51}$$

Tensor 2D

Repitiendo el procedimiento anterior, al linealizar las ecuaciones dinámicas (4.23), (4.24) y (4.25) obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \delta q_1(q,t) \\ \delta q_2(q,t) \\ \delta c(q,t) \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \delta q_1(q,t) \\ \delta q_2(q,t) \\ \delta c(q,t) \end{pmatrix}, \tag{4.52}$$

donde la matriz dinámica es:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} -c_0 - k^2 - \mathrm{sgn}(r) - 3q_{10}^2 - q_{20}^2 & -2q_{10}q_{20} & -q_{10} \\ -2q_{10}q_{20} & -c_0 - k^2 - \mathrm{sgn}(r) - 3q_{20}^2 - q_{10}^2 & -q_{20} \\ -2R\alpha' q_{10} k^2 & -2R\alpha q_{20} k^2 & -k^2 R \end{pmatrix} \tag{4.53}$$

4.3. Análisis de estabilidad lineal del parámetro de orden escalar acoplado a la concentración de nanopartículas en 2D

Escribimos nuevamente la matriz dinámica para el sistema de ecuaciones linealizadas para un parámetro de orden escalar en un dominio bidimensional (2D):

$$M = \begin{pmatrix} -c_0 - k^2 - \mathrm{sgn}(r) - 3s_0^2 & -s_0 \\ -2Rs_0\alpha' k^2 & -Rk^2 \end{pmatrix}. \tag{4.54}$$

Ahora, comenzamos nuestro análisis obteniendo los eigenvalores de M, que representamos como $\sigma_n(k)$ con n =1 o 2, considerando el hecho de que el estado base en el que nos encontramos corresponde a un estado isótropo: $s_0 = 0$.

$$\sigma_1(k) = -Rk^2, \tag{4.55}$$

$$\sigma_2(k) = -c_0 - \mathrm{sgn}(r) - k^2. \tag{4.56}$$

Las ecuaciones (4.55) y (4.56) dan las tasas de crecimiento asociadas a los modos de Fourier de número de onda k, los cuales son solución a nuestras ecuaciones diferenciales parciales lineales. Si las tasas de crecimiento tienen parte real negativa, $Re[\sigma(k)] < 0$, el modo de número de onda k es linealmente estable. Por otra parte, cuando las tasas de crecimiento tienen una parte real positiva, $Re[\sigma(k)] > 0$ obtenemos inestabilidad lineal del modo de número de onda k.

Fijando los parámetros de la concentración de nanopartículas $c_0 = 0.1$ y de su movilidad $R = 0.1$, analizamos los valores que puede tomar $\mathrm{sgn}(r)$ en los que obtengamos modos linealmente inestables, es decir, que el campo de perturbación crezca exponencialmente en el tiempo.

En la figura 4.1 mostramos las gráficas de $\sigma_1(k)$ en color rojo y $\sigma_2(k)$ en color azul. Al variar el parámetro $\mathrm{sgn}(r)$ podemos notar que para valores de $\mathrm{sgn}(r)$ negativos el sistema presenta tasas de crecimiento inestables (curvas rojas gruesas), es decir , $Re[\sigma(k)] > 0$. Esto lo podemos interpretar como una inestabilidad que favorece el cambio de fase que va de la fase isótropa a la nemática.

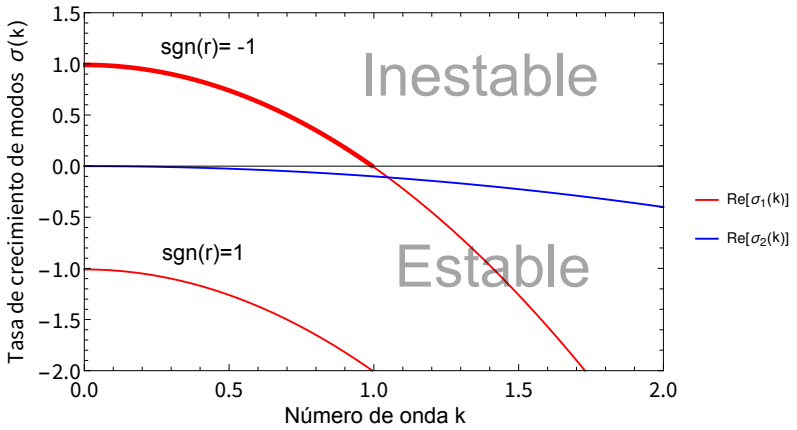


Figura 4.1: Tasas de crecimiento $\sigma_1(k)$ (en rojo) y $\sigma_2(k)$ (en azul), como funciones del número de onda k, para valores fijos $c_0 = 0.01$ y $R = 0.1$. Si $\text{sgn}(r) = 1$ el estado de equilibrio de la mezcla corresponde a la fase isótropa. En este caso, el sistema es linealmente estable para cualquier valor de k. Si $\text{sgn}(r) = -1$, la fase de equilibrio es la nemática y comenzamos a notar modos que son linealmente inestables (rojo remarcado). En este caso, los números de onda correspondientes a modos inestables están en en el intervalo $0 < k < 0.98$. El segundo eigenvalor $\sigma_2(k)$ siempre está asociado a modos estables

Experimentalmente en una mezcla de mesógenos y nanopartículas, por ejemplo 4-Pentil-4-cianobifenilo (5CB), la fracción de volumen de nanopartículas no puede exceder el 2 % ya que es difícil trabajar con mayores concentraciones debido al grado de miscibilidad [27], es importante mencionar qué el parámetro de orden de un cristal líquido 5CB tiene naturaleza tensorial, en este capítulo trabajamos con un sistema de este tipo.

Explorando el caso de un sistema que pueda ser descrito mediante un parámetro de orden escalar, por ejemplo en lugar de cristal líquido, tener una suspensión coloidal mezclada con nanopartículas , en estos casos es posible tener altas concentraciones de nanopartículas (considerando que sean miscibles en cualquier proporción). Realizamos el análisis de estabilidad para este caso, mostramos las tasas de crecimiento para distintos valores de c_0. Cabe mencionar qué el número de onda crítico k_c aparece en $k = 0$ cuando $c_0 = 1$, nótese que cuando c_0 disminuye, el rango de número de onda para los cuales tenemos modos inestables aumenta como podemos observar en la figura 4.2.

Notemos en la figura 4.1 y 4.2 podemos clasificar el tipo de inestabilidad que

tenemos, es una inestabilidad tipo III, es decir, el número de onda crítico se encuentra en $k_c = 0$, podemos comparar con la figura 3.3.

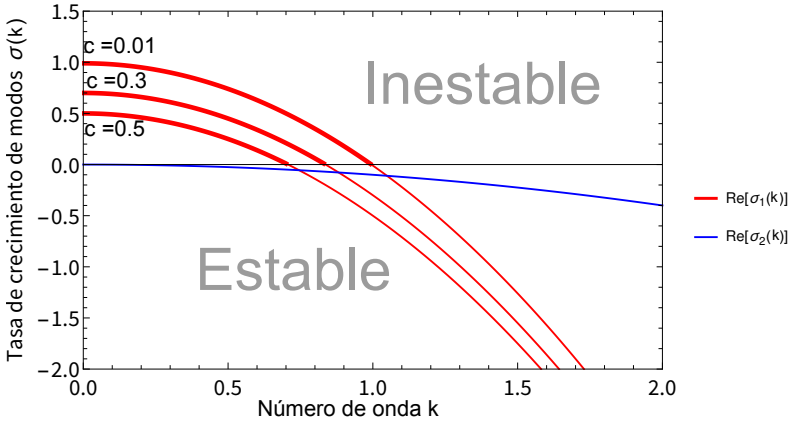


Figura 4.2: Tasas de crecimiento con $\mathrm{sgn}(r) = -1$, analizamos la inestabilidad cuando $Re[\sigma_1(k)] > 0$, para diferentes concentraciones, tenemos para $c_0 = 0.01$ inestabilidad en $0 < k < 0.98$, $c_0 = 0.3$ inestabilidad en $0 < k < 0.82$ y $c_0 = 0.5$ inestabilidad en $0 < k < 0.69$

4.4. Análisis de estabilidad lineal del parámetro de orden tensorial acoplado a la concentración de nanopartículas en 2D.

Para poder clasificar las inestabilidades del sistema, escribimos la matriz dinámica asociada a las ecuaciones diferenciales parciales lineales en 2D de naturaleza tensorial.

$$M = \begin{pmatrix} -c_0 - k^2 - \mathrm{sgn}(r) - 3q_{10}^2 - q_{20}^2 & -2q_{10}q_{20} & -q_{10} \\ -2q_{10}q_{20} & -c_0 - k^2 - \mathrm{sgn}(r) - 3q_{20}^2 - q_{10}^2 & -q_{20} \\ -2R\alpha' q_{10}k^2 & -2R\alpha' q_{20}k^2 & -k^2R \end{pmatrix} \tag{4.57}$$

Consideramos el estado base con $q_{10} = q_{20} = 0$, por lo que los eigenvalores asociados a (4.57) serán:

$$\sigma_1(k) = -Rk^2 \tag{4.58}$$

$$\sigma_2(k) = -c_0 - \mathrm{sgn}(r) - k^2 \tag{4.59}$$

$$\sigma_3(k) = -c_0 - \mathrm{sgn}(r) - k^2 \tag{4.60}$$

Notemos que tenemos eigenvalores degenerados, esto se debe a que en el estado estacionario hay una simetría espacial (invarianza ante translaciones) y en la fase isótropa también tenemos invarianza ante rotaciones, lo que hace que la dependencia espacial sea relativamente simple[8].

Debido a que estos eigenvalores degenerados son los mismos que el eigenvalor $\sigma_1(k)$ que obtuvimos para el campo escalar 2D, para el caso tensorial también obtenemos inestabilidades lineales cuando $\mathrm{sgn}(r) = -1$. Como hemos señalado antes, estas son inestabilidades tipo III (Ver Fig. 4.1).

4.5. Análisis de estabilidad lineal de las ecuaciones dinámicas del parámetro de orden tensorial acoplado a la concentración de nanopartículas en 3D.

La matriz dinámica para 3 dimensiones es una matriz de 6x6. Por la misma razón que para el caso tensorial 2D, cuando el estado inicial estacionario y homogéneo es isótropo, los eigenvalores están degenerados y son iguales a los que ya hemos analizado:

$$\sigma_1(k) = -Rk^2 \tag{4.61}$$

$$\sigma_2(k) = \sigma_3(k) = \sigma_4(k) = \sigma_5(k) = \sigma_6(k) = -c_0 - \mathrm{sgn}(r) - k^2. \tag{4.62}$$

Nuevamente, la inestabilidad presente en el sistema es de tipo III (Ver la Fig 4.1).

Es importante no perder de vista nuestro objetivo, que es comprender bajo qué circunstancias puede ocurrir la formación de patrones para una mezcla de cristal líquido y nanopartículas, para lo cual hemos identificado a la teoría lineal de perturbaciones como una herramienta clave para mostrar que el intervalo de números de onda que corresponden a modos inestables depende principalmente de la concentración inicial c_0, si el estado estacionario inicial es isótropo y homogéneo.

Capítulo 5

Resultados numéricos

Hemos obtenido satisfactoriamente, mediante la teoría de campo medio, un modelo de energía libre para una mezcla de mesógenos y nanopartículas. Luego, mediante el modelo C de Hohenberg-Halperin [1], obtuvimos las ecuaciones diferenciales no lineales que describen la dinámica de un campo conservado (concentración de nanopartículas) y un campo no conservado (parámetro de orden del cristal líquido) acoplados entre sí.

En este capítulo, presentaremos el resultado de simulaciones numéricas, realizadas utilizando el método de diferencias finitas. El lenguaje de programación utilizado para las soluciones es *Python* (ver 3.3.1), con el cual resolvimos las ecuaciones que describen la dinámica del sistema cuando se perturba el estado estacionario y homogéneo con ondas planas periódicas de pequeña amplitud.

El análisis de estabilidad lineal nos dice para qué valores de $\mathrm{sgn}(r)$ y qué número de onda k el sistema presenta estabilidad lineal, es decir, permanece como una mezcla homogénea. Por otra parte, si tenemos inestabilidad lineal esto conduce a dominios ricos en nanopartículas y a la posible formación de patrones, como se ilustra en la Fig. 5.2.

Como vimos en el capítulo anterior, la Fig. 5.1 representa los eigenvalores dados por las Ec. (4.55) y (4.56). Inicialmente los mesógenos se encuentran en la fase isótropa. Para temperaturas por arriba de la transición, $\mathrm{sgn}(r) = 1.0$, los mesógenos continúan en la fase isótropa y para este caso ningún número de onda nos da tasas de crecimiento para los cuales se obtengan modos inestables linealmente.

Para temperaturas por debajo de la transición de fase, $\mathrm{sgn}(r) = -1.0$, y una concentración inicialmente uniforme de $c_0 = 0.01$, súbitamente pasamos de la fase isótropa a la nemática. En la Fig. 5.1 se muestra que en el intevalo $0 < k < 0.99$ obte-

nemos tasas de crecimiento correspondientes a modos inestables, los cuales favorecen la formación de estructuras ricas en nanopartículas.

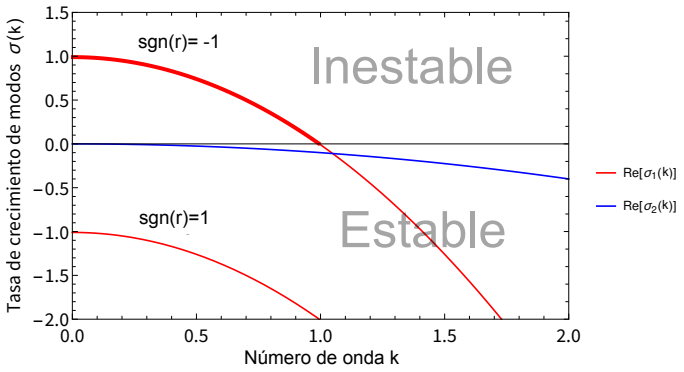


Figura 5.1: Tasa de crecimiento de modos exponenciales para una mezcla de mesógenos con naturaleza escalar y nanopartículas, considerando dos valores de $\mathrm{sgn}(r) = 1$ y $\mathrm{sgn}(r) = -1$, con un valor de $c_0 = 0.01$

Como vimos en el capítulo 4, las ecuaciones (4.50) y (4.51) representan la parte lineal de nuestro modelo que describe una mezcla de mesógenos (con un parámetro de orden de naturaleza escalar) y nanopartículas. Con base a ello obtenemos la matriz dinámica que nos ayuda a predecir la inestabilidad mostrada en la figura 5.1.

Al linealizar las ecuaciones dinámicas no lineales (4.11) y (4.12) podemos estar seguros de que la solución aproximada viene dada por los modos exponenciales mostrados en las ecuaciones (4.46) y (4.47). La Fig. 5.2 muestra qué sucede cuando nuestra perturbación inicial (ecuación 5.3) presenta o no estabilidad lineal.

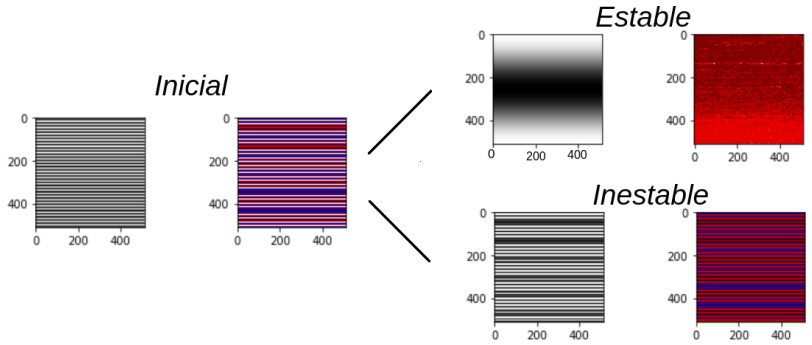


Figura 5.2: Inicialmente se perturba (en el eje y) la mezcla de mesógenos y nanopartículas, y podemos visualizar cuando el sistema es linealmente estable o inestable.

Sin embargo, en un sistema físico real las soluciones no crecen exponencialmente hasta infinito. De cualquier modo, identificar los modos linealmente inestables nos ayuda como punto de partida para explorar la inestabilidad de las ecuaciones dinámicas completas.

Para ello estudiaremos qué pasa cuando el sistema de ecuaciones no lineales (correspondientes a los modelos con parámetros de orden escalar y tensorial) se resuelve numéricamente en presencia de condiciones iniciales perturbadas por modos armónicos. En particular, determinaremos de manera numérica si las amplitudes de esas perturbaciones crecen de una forma compatible con nuestro análisis de estabilidad lineal y observaremos qué ocurre cuando se forman regiones en donde se concentran las nanopartículas. Consideramos dos casos: que las perturbaciones evolucionen mientras la temperatura se mantiene por encima de la temperatura de transición ($\mathrm{sgn}(r) = 1$) o que éstas evolucionen cuando se reduce súbitamente la temperatura por debajo de la temperatura de transición ($\mathrm{sgn}(r) = -1$).

5.1. Modelo para parámetro de orden escalar en 2D.

Resolvemos numéricamente el sistema de ecuaciones no lineales (4.11) y (4.12) con condiciones periódicas a la frontera, correspondientes al modelo con parámetro de orden escalar, escribiendo nuevamente:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \nabla^2 s - s(\mathrm{sgn}(r) + c + s^2), \tag{5.1}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R\nabla^2[c + \alpha' s^2], \tag{5.2}$$

en donde $c = 0.01$, $R = 0.1$ y $\alpha' = 0.05$. La condición inicial correspondió al estado homogéneo y estacionario perturbado por una onda plana de pequeña amplitud, según la Ec. (5.3), con amplitud $A = 0.001$ y diversos valores del número de onda k:

$$P_y(x, y) = A \sin(ky). \tag{5.3}$$

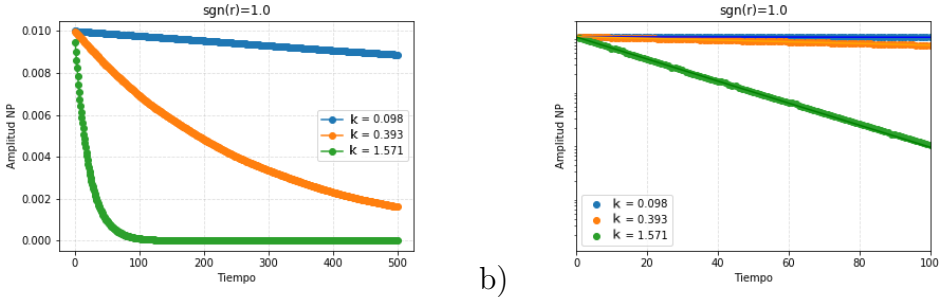
5.1.1. Ausencia de modos inestables a temperaturas por arriba de la transición de fase.

Cuando consideramos (5.1) y (5.2), con un parámetro $\mathrm{sgn}(r) = 1.0$ el sistema se mantiene en la fase isótropa. Notemos en la figura 5.1 que no existen números de

onda para los cuales $\mathrm{Re}[\sigma_1] > 0$ y $\mathrm{Re}[\sigma_2] > 0$, por lo que para cualquier valor de k observamos estabilidad lineal.

Recordemos las ecuaciones (4.46) y (4.47) en donde σ_k viene dado por las tasas de crecimiento σ_1 y σ_2. Realizamos una simulación (figura 5.3) considerando la onda plana de la ecuación (5.3) para 3 números de onda distintos: $k = 0.098$, $k = 0.393$ y $k = 1.57$.

Numéricamente, determinamos la evolución temporal de las amplitudes asociadas a los dominios de nanopartículas de las estructuras que surgen debido a la onda plana. Si se tiene estabilidad lineal observaremos un decremento en la amplitud de los modos correspondientes, es decir, tendremos que la amplitud de los modos cambiará como $e^{\sigma_k t}$, con $\mathrm{Re}[\sigma_k] < 0$. En efecto, observamos un decaimiento exponencial, como se observa en la figura 5.3. Esto se debe a que domina el régimen lineal aunque estemos trabajando sobre el sistema completo. El decaimiento exponencial se verifica mediante la presencia de rectas en escala semilogarítmica, como se muestra en la figura 5.3 b).



a) b)

Figura 5.3: Resultados de la simulación considerando las tasas de crecimiento de modos para una mezcla de mesógenos (naturaleza escalar) y nanopartículas para un parámetro $\mathrm{sgn}(r) = 1.0$. Se presenta decaimiento exponencial para el sistema no lineal, es decir domina el régimen lineal de la solución.

En escala semilogarítmica es posible medir la pendiente con la cual decaen exponencialmente en el tiempo las amplitudes. Los valores obtenidos son $\sigma_k = -2.42 \times 10^{-4}$, -3.70×10^{-3} y -0.047, asociados respectivamente con los números de onda $k = 0.098$, 0.393 y 1.57 de la perturbación, como se muestra en la figura 5.4.

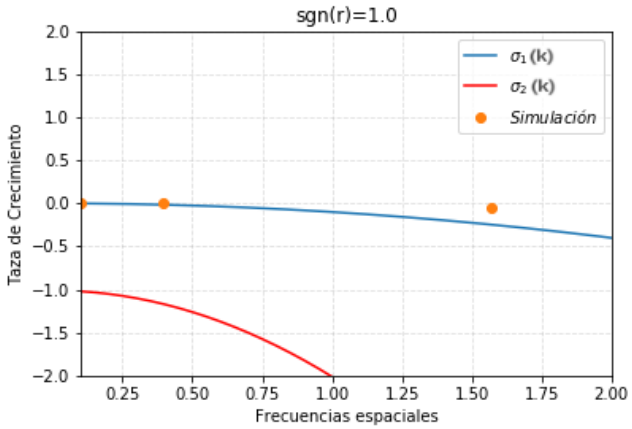


Figura 5.4: Comparación de los resultados teóricos (curva azul) y numéricos (puntos naranja) obtenidos para modos estables a tres números de onda $0.098, 0.393$ y 1.571. Los puntos naranja se ajustan a la curva azul debido a que corresponden al eigenvalor que decrece más lentamente: $\sigma_1 > \sigma_2$.

5.1.2. Aparición de modos inestables a temperaturas menores que la de transición de fase

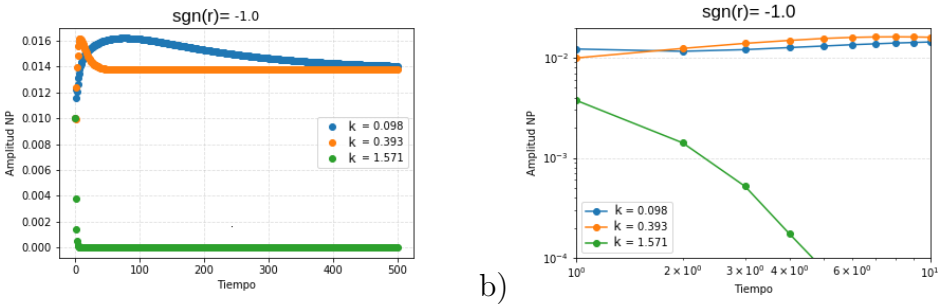
Analizamos el caso en que $\text{sgn}(r) = -1.0$ en el sistema no lineal de las ecuaciones (5.1) y (5.2). Físicamente, estamos pasando de la fase isótropa a la nemática. En la figura 5.1 el análisis de estabilidad nos dice que para $\text{sgn}(r) = -1$ tenemos modos que dan inestabilidad lineal al sistema en el intervalo $0 < k < 0.99$ y para $k > 0.99$ tenemos modos estables.

El análisis de estabilidad lineal nos dice también que los modos de Fourier inestables deben crecer exponencialmente a infinito como solución de las ecuaciones diferenciales parciales lineales (4.50) y (4.51). Sin embargo, trabajamos sobre las ecuaciones no lineales (5.1) y (5.2) con la intensión de explorar el comportamiento del sistema no lineal ante perturbaciones para números de onda asociados a modos inestables. También tratamos de verificar la utilidad de la teoría de estabilidad lineal en el modelo que más se aproxima al experimento de nuestro interés [27].

En la figura 5.5 a) observamos la evolución temporal para las amplitudes asociadas a los dominios de nanopartículas que surgen debido a perturbaciones con números de onda $k = 0.098$,0.393 y 1.57. Para los dos primeros valores de k, no tenemos un crecimiento exponencial monotónico: se observa un crecimiento a un punto

máximo en las curvas de color azul y naranja, y posteriormente a tiempos largos se mantienen constantes las amplitudes de estos modos. Este fenómeno es conocido como saturación no lineal. En la figura 5.5 b) vemos la misma información pero en escala logarítmica, y podemos notar que el crecimiento sigue una ley de potencias.

La saturación no lineal surge debido a que los términos no lineales y los lineales llegan a un equilibrio, y nos referimos a lo que resulta como estado estacionario no lineal saturado[8].



a) b)

Figura 5.5: Presencia de modos estables (curva verde) e inestables (curvas azul y naranja) en un estado estacionario no lineal saturado; para los modos inestables las amplitudes llegan a un máximo y después se tiene saturación no lineal que mantiene una amplitud constante asociada a las estructuras ricas en nanopartículas.

5.2. Modelo para parámetro de orden tensorial en 2D.

Ahora presentamos los resultados obtenidos al resolver numéricamente el sistema de ecuaciones (4.23), (4.24) y (4.25) correspondientes al modelo con parámetro de orden tensorial. En la figura 5.6 se representan las curvas de las ecuaciones (4.58), (4.59) y (4.60) para las tasas de crecimiento de los modos en el régimen lineal. Cabe recordar que dos eigenvalores están degenerados, por ello solo mostramos los que son distintos.

Escribimos nuevamente las ecuaciones dinámicas no lineales (4.23), (4.24) y (4.25):

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = \nabla^2 q_1 - q_1(\mathrm{sgn}(r) + q_1^2 + q_2^2 + c), \tag{5.4}$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = \nabla^2 q_2 - q_2(\mathrm{sgn}(r) + q_2^2 + q_2^2 + c), \tag{5.5}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R\nabla^2[c + \alpha'(q_1^2 + q_2^2)], \tag{5.6}$$

en donde, $c = 0.01$, $R = 0.1$ y $\alpha' = 0.05$.

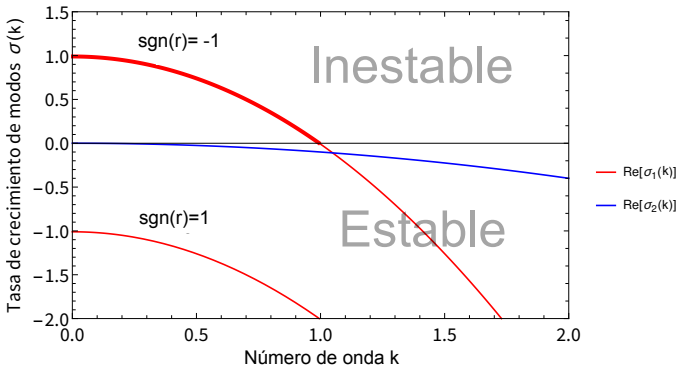


Figura 5.6: Resultados analíticos para la tasa de crecimiento de modos para los valores $\mathrm{sgn}(r) = 1$ y $\mathrm{sgn}(r) = -1$

Para conocer si en este caso el análisis de estabilidad lineal también es útil para encontrar los modos inestables en las ecuaciones no lineales, utilizamos perturbaciones de tipo onda plana, con amplitud $A = 0.001$ y con número de onda k, para identificar los modos que son estables e inestables en las soluciones numéricas:

$$P_x(x, y) = A\sin(kx). \tag{5.7}$$

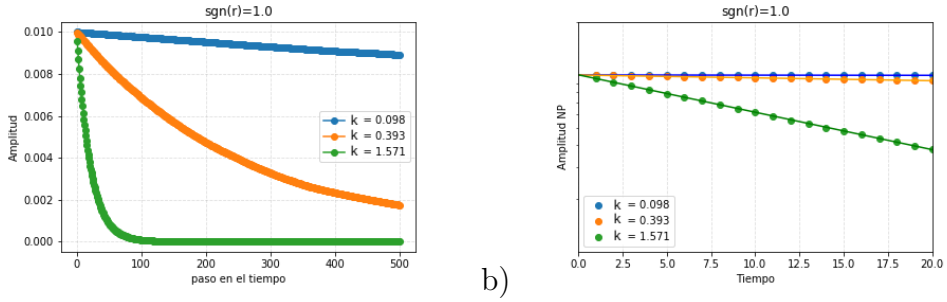
Notemos la similitud del análisis de estabilidad entre el modelo escalar y tensorial a pesar de que son sistemas distintos, esto sucede porque cuando partimos del estado base en el que $s_0 = 0$, los resultados teóricos del análisis de estabilidad lineal dan la misma tasa de crecimiento $\sigma_1(k)$ que muestra modos que son linealmente inestables.

5.2.1. Ausencia de modos inestables a temperaturas mayores que la de transición de fase.

Sobre las ecuaciones (4.23), (4.24) y (4.25), consideramos el valor $\mathrm{sgn}(r) = 1.0$ y aplicamos la perturbación (5.7) para 3 números de onda distintos $k = 0.098$,0.393 y k=1.57 que pueden visualizarse en la figura 5.7. Comparamos estos resultados numéricos con lo que se espera de la teoría de estabilidad lineal (ver la figura 5.6):

las tasas de crecimiento muestran que $Re[\sigma_1] < 0$ y $Re[\sigma_2] < 0$, por lo que hay estabilidad lineal para cualquier valor asignado al número de onda k.

Medimos la evolución temporal de las amplitudes asociadas a los dominios de nanopartículas de las estructuras que surgen debido a la perturbación en este nuevo caso. Al tener estabilidad lineal observamos un decremento en las amplitudes, es decir, encontramos que la amplitud de las perturbaciones decrece como $e^{\sigma_k t}$ con $\mathrm{Re}[\sigma_k] < 0$, como se observa en la figura 5.7 a). Para confirmar que el decaimiento es exponencial, observamos la presencia de rectas en escala semilogarítmica como se muestra en la figura 5.7 b).



a) b)

Figura 5.7: Resultados al medir la evolución temporal de las amplitudes de nuestra onda armónica, notamos que el tamaño de las amplitudes decae exponencialmente, lo que se ajusta con lo obtenido en nuestros resultados analíticos.

En escala semilogarítmica medimos la pendiente con la cual decaen exponencialmente en el tiempo las amplitudes (tasa de crecimiento), los valores obtenidos son -2.61×10^{-3}, -0.0374 y -0.443 asociados respectivamente con los números de onda $k = 0.098$, 0.393 y 1.57 de la perturbación. Graficamos estos datos en la figura 5.8, donde mostramos que se comparan favorablemente con lo obtenido en la teoría de estabilidad lineal para $\mathrm{sgn}(r) = 1.0$.

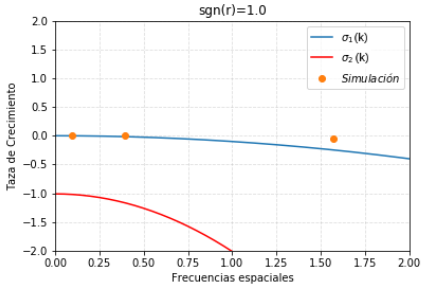
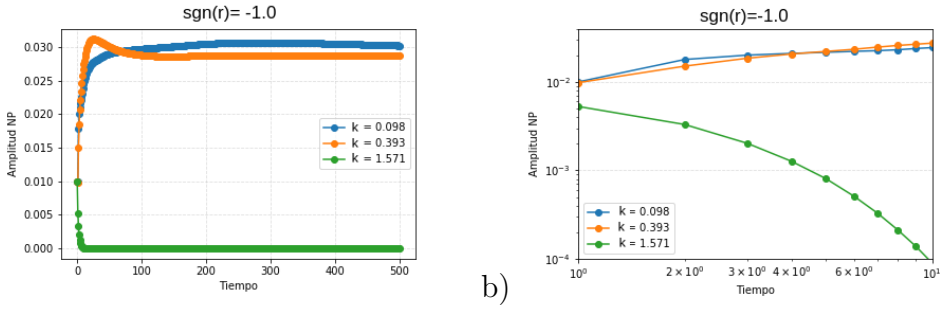


Figura 5.8: Comparación de los resultados numéricos (símbolos naranja) para tres valores de k, con lo obtenido en nuestros resultados analíticos (curva roja y azul).

5.2.2. Aparición de modos inestables a temperaturas menores que la de transición de fase

Para analizar la situación a temperaturas por debajo de la transición de fase, fijamos $\text{sgn}(r) = -1.0$ en el sistema de ecuaciones (4.23), (4.24) y (4.25), lo que corresponde a bajar de manera súbita la temperatura por debajo de la transición de fase. Aplicamos entonces a la condición inicial la perturbación periódica (5.7).

En la figura 5.6, según el análisis teórico esperamos modos que dan inestabilidad al sistema en el intervalo $0 < k < 0.99$. La figura 5.9 muestra los resultados de la simulación, donde podemos observar la evolución temporal para las amplitudes asociadas a los dominios de nanopartículas que surgen debido a la perturbación con número de onda $k = 0.098$,0.393 y 1.57. Entre éstos, los dos primeros corresponden a modos inestables, por lo que observamos que también en este caso los criterios de estabilidad lineal permiten identificar los modos inestables en el modelo no-lineal. Al resolver el sistema completo de las ecuaciones dinámicas para el modelo tensorial, nuevamente se presenta saturación no lineal, tal como sucedió con el modelo escalar.



a) b)

Figura 5.9: Resultados numéricos al medir la amplitud de la perturbación; para $k = 0.098$ y $k = 0.393$ tenemos inestabilidad (saturación no lineal), y para $k = 1.571$ tenemos estabilidad.

5.3. Formación de patrones a partir de saturación no lineal para los modelos escalar y tensorial 2D.

Hasta ahora hemos explorado los valores del número de onda k, concentración de nanopartículas c_0 y de $\mathrm{sgn}(r)$ para los cuales surge inestabilidad lineal. Como la evolución en el tiempo de las amplitudes de las estructuras formadas por los modos inestables presentan saturación no lineal, manteniendo un tamaño contante a tiempos largos, esto puede favorecernos al formar distintos patrones dependiendo cómo trabajemos con la perturbación inicial. En esta sección expondremos la formación de redes conformadas por figuras geométricas como franjas, cuadrados y rombos, entre muchos otros patrones posibles.

El procedimiento que proponemos para obtener los patrones antes mencionados es el siguiente:

- Conocer los números de onda k que favorecen la inestabilidad al bajar súbitamente la temperatura por debajo de la transición.
- Perturbar el estado estacionario y homogéneo con ondas planas de pequeña amplitud y número de onda k en diferentes direcciones, con la intención de formar redes de diversas formas.
- Permitir evolucionar en el tiempo al sistema, hasta formar estructuras que ya no cambiarán debido al estado saturado.

Franjas

La intensión en esta sección es formar dominios de nanopartículas distribuidos en franjas, como se ilustra en la figura 5.10, tanto para el modelo escalar como para el modelo tensorial. Si bien el análisis de estabilidad es muy similar en ambos casos, la evolución temporal de las redes es distinta.

En estas simulaciones el parámetro de orden inicialmente es $s_0 = 10^{-2}$ para el modelo escalar y $s_0 = 10^{-4}$ para el modelo tensorial, con una concentración de NP's inicialmente uniforme $c_0 = 0.01$. Para obtener franjas es necesario hacer una perturbación periódica en el eje x o en el eje y, ver la ec. (5.8), en el dominio de la simulación.

$$P_x(x, y) = A \sin(kx) \tag{5.8}$$

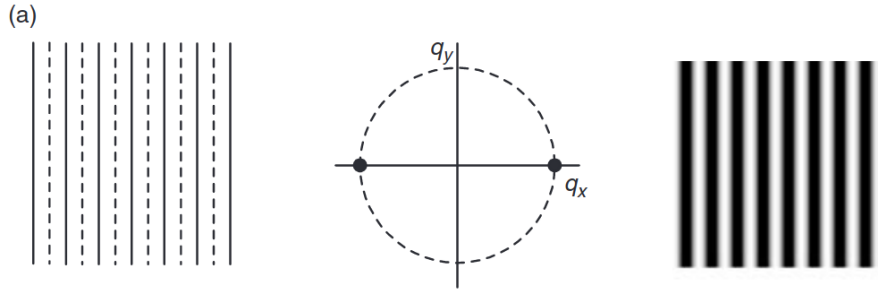


Figura 5.10: Perturbación inicial para producir franjas. Reproducido de [8].

El dominio de simulación para el método de diferencias finitas consistió en un enrejado cuadrado de $N = 512$ puntos equidistantes en cada dirección. Recordemos que para obtener inestabilidad debemos fijar una temperatura por debajo de la de transición de fase, de modo que $\mathrm{sgn}(r) = -1.0$.

Como observamos en la figura 5.11, aunque inicialmente perturbamos con una onda plana senoidal, una vez que el sistema llega al estado saturado la concentración ya no tiene una variación armónica. Específicamente, la figura 5.11 corresponde al caso escalar (aunque el comportamiento es el mismo para el caso tensorial mostrado en la figura 5.13). Podemos medir el valor de la amplitud de las franjas de concentración en cada paso en el tiempo tomando en cuenta los valores máximo y mínimo de nuestra distribución de nanopartículas:

$$A_{per} = \frac{c_{max} - c_{min}}{2}. \tag{5.9}$$

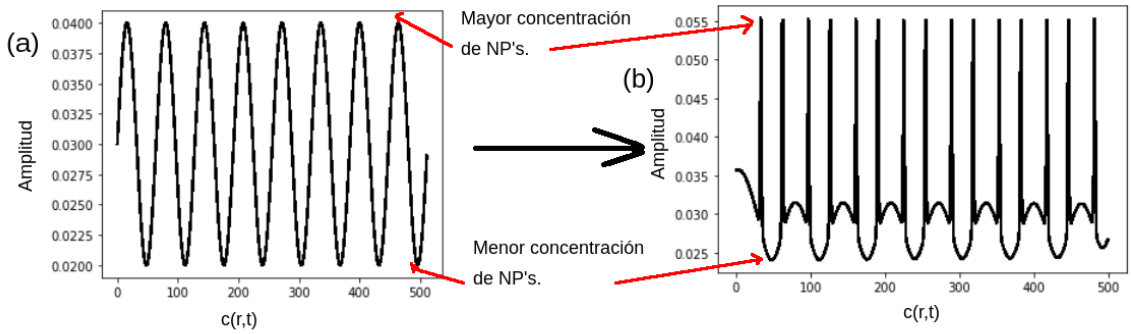


Figura 5.11: Perfil de la concentración en (a) el instante inicial y (b) al llegar al estado saturado.

Observemos en la figura 5.12 que la mayor concentración de nanopartículas corresponde a las zonas en donde encontramos los picos estrechos al llegar al estado saturado en la figura 5.11 (b).

Para el campo $c(\vec{r}, t)$ encontramos que a largos tiempos se mantienen las estructuras con franjas ricas en nanopartículas, como se muestra en las figuras 5.12 (a) y 5.13 (a). Por su parte, para el campo $s(\vec{r}, t)$ tenemos que a largos tiempos se han mantenido dominios con orientación nemática, según se observa en las figuras 5.12 (b) y 5.13 (b). Sin embargo, vemos una diferencia: en el caso del modelo escalar tenemos que las nanopartículas se concentran principalmente en las fronteras en donde el valor del parámetro de orden s cambia su signo, mientras que en el caso del modelo tensorial no tenemos cambios bruscos de signo en el parámetro de orden $(s > 0)$. En este último caso, las nanopartículas se concentran en las zonas en donde el valor de s es menor.

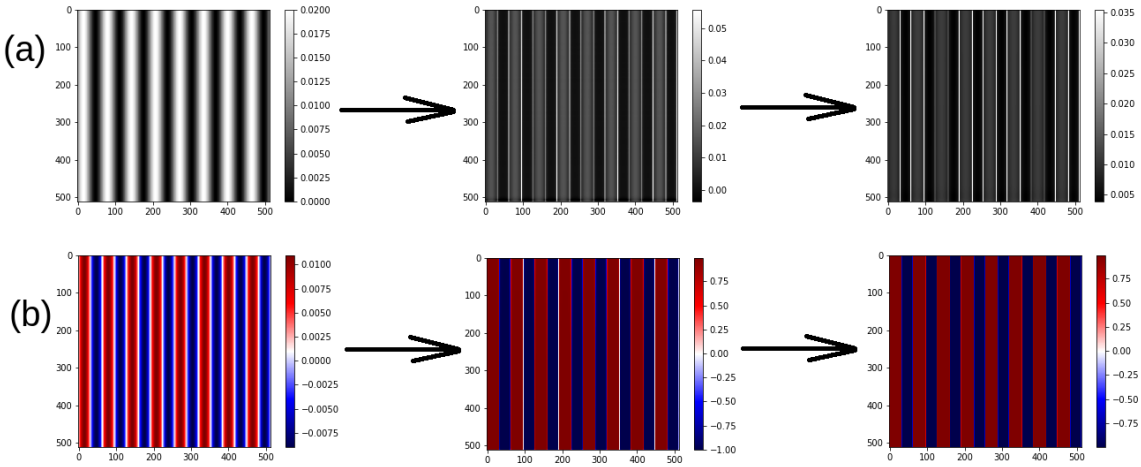


Figura 5.12: Formación de franjas en el modelo escalar. Perturbación con una amplitud $A = 10^{-2}$, número de onda k=0.098, $s_{min} = -1.0$ y $s_{max} = 0.995$.

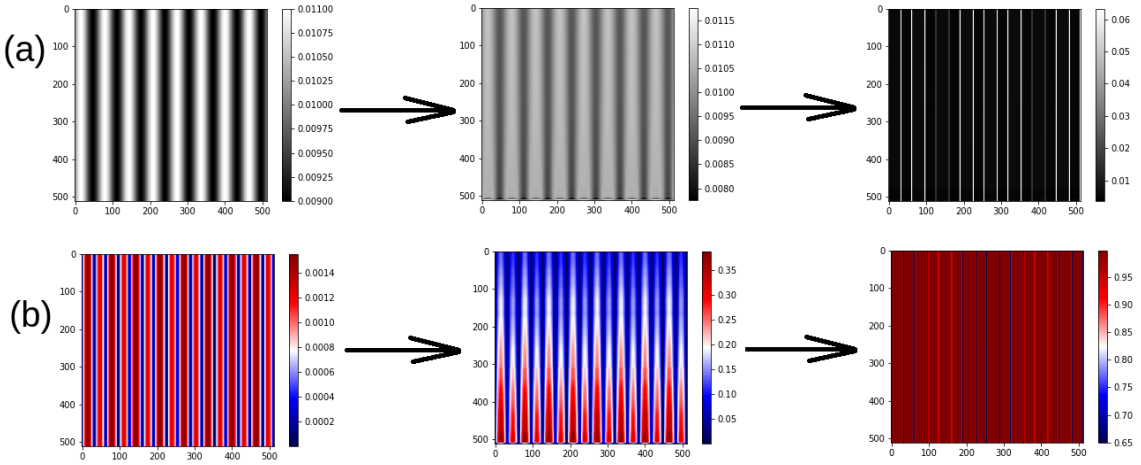


Figura 5.13: Formación de franjas en el modelo tensorial. Perturbación con una amplitud $A = 10^{-3}$, número de onda k=0.098, $s_{min} = 0.5191$, $s_{max} = 0.9999$. Para el campo $c(r, t)$ asociado a la concentración de nanopartículas en (a) las nanopartículas se concentran mayormente en las regiones donde s es menor.

Rombos y cuadrados

El estudiar la formación de franjas nos ayudó a generar la idea de poder generar otros patrones. Por ejemplo, para obtener cuadrados es necesario perturbar el estado homogéneo inicial mediante dos ondas senoidales orientadas diagonalmente:

$$P_{xy}(x, y) = A \sin(kx + ky), \tag{5.10}$$

$$P_{yx}(x, y) = A \sin(kx - ky). \tag{5.11}$$

Por otra parte, si quisiéramos formar rombos, basta con perturbar con dos ondas senoidales orientadas a lo largo de los ejes coordenados:

$$P_x(x, y) = A \sin(kx), \tag{5.12}$$

$$P_y(x, y) = A \sin(ky). \tag{5.13}$$

En la figura 5.14 se ilustra cómo se observa inicialmente la configuración de estos dos patrones.

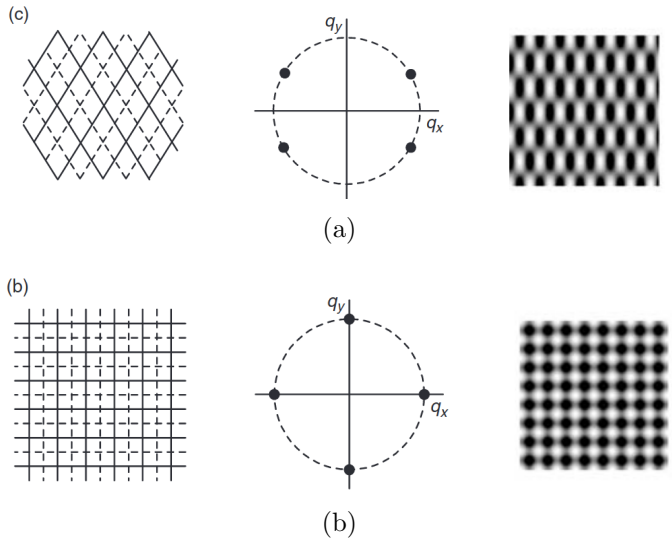


Figura 5.14: Configuración que ilustra en que direcciones perturbar para obtener rombos o cuadrados. Reproducido de [8].

Al igual que en la sección anterior, partimos del estado estacionario y homogéneo en el que $s_0 = 10^{-2}$ para el modelo escalar y $s_0 = 10^{-4}$ para el modelo tensorial, con un enrejado cuadrado de $N = 512$ puntos equidistantes a lo largo de cada eje.

En las figuras 5.15 y 5.16 podemos observar la evolución temporal de los modelos escalar y tensorial respectivamente. Notamos que cuando la amplitud de perturbación es $A = 10^{-3}$ al llegar al estado saturado se obtienen dominios ricos en nanopartículas en forma de anillos.

Recordemos que en el experimento el cual nos motivó inicialmente a realizar este trabajo [27], si bien la geometría en este trabajo es tridimensional, se forman cascarones de nanopartículas con tamaño aproximado entre $5\mu m$ y $10\mu m$. El análogo bidimensional serían anillos, que es lo que obtenemos cuando la amplitud de perturbación es $A = 10^{-3}$ tanto para el modelo escalar como para el tensorial.

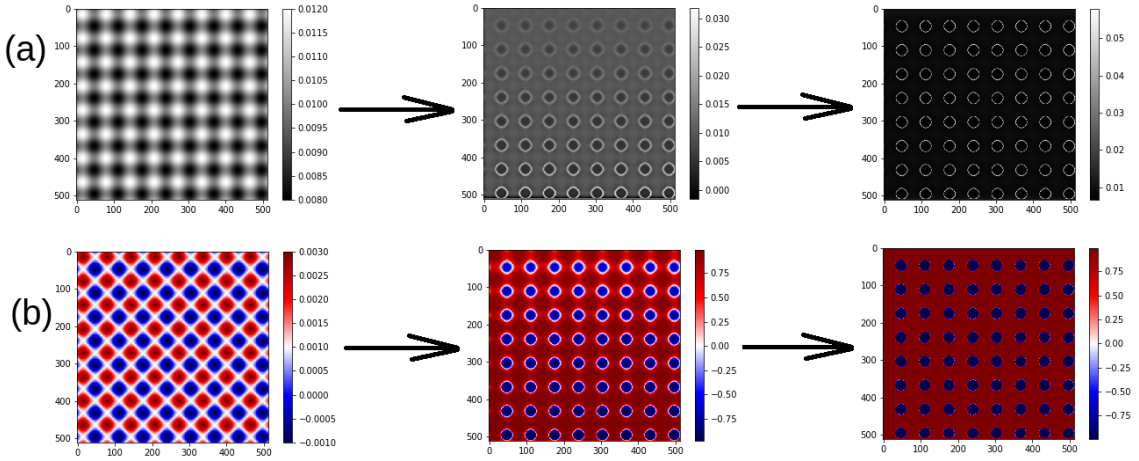
Por otra parte, cuando $A = 6 \cdot 10^{-3}$ el estado saturado que alcanzan las simulaciones no presenta anillos, sino que el patrón observado es un teselado.

En 2018, Kaifu y colaboradores publicaron los resultados de un experimento en donde se forman supercristales de nanopartículas de oro, mediante una mezcla binaria de nanopartículas de oro y una suspensión coloidal de tolueno/IPa [36]. Este trabajo es un punto de comparación para nuestro caso con $A = 6 \cdot 10^{-6}$, donde los teselados son los análogos de esos cristales de nanopartículas. En el trabajo de Kaifuu *et al.* se buscaban diversas aplicaciones como la optoelectrónica, sensores y encapsulación y liberación controlada, por lo que nuestros resultados pueden ser de interés para diseñar nuevos experimentos. Si bien en dicho trabajo [36] no se utilizan perturbaciones impuestas externamente, es importante mencionar que es posible perturbar una suspensión de nanopartículas en 5CB mediante ondas planas una mezcla de 5CB con NP's de oro.

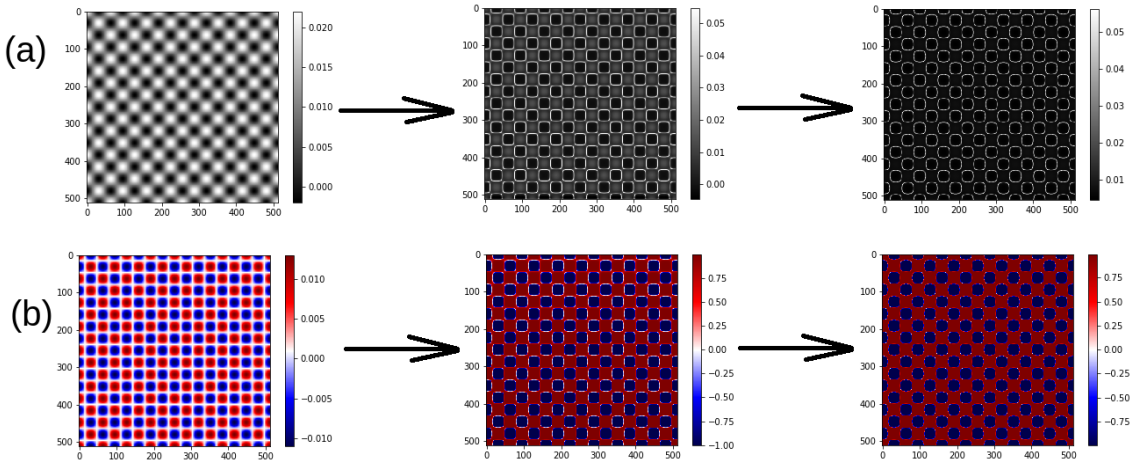
En la *2008 IEEE International Conference on Dielectric Liquids* se publicó un trabajo experimental en donde se trabaja en específico con el 5CB excitando mediante ondas ultrasónicas de $9MHz$[37], esto puede ser de utilidad para probar el método que estamos probando.

La frecuencia de las ondas de sónido para excitar el 5CB es del orden de GHz, Jae-Hyeon Ko y colaboradores realizaron experimentos en año 2009 referente a la propagación del sonido en un 5CB confinado en una celda planar[38].

Esto nos abre las puertas para que lo estudiado en esta tesis pueda implementarse experimentalmente.

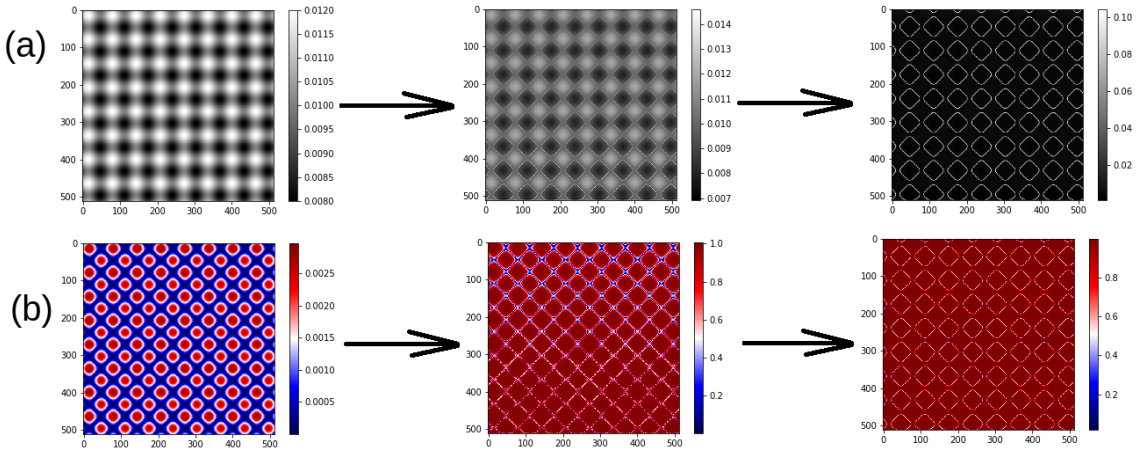


(a)

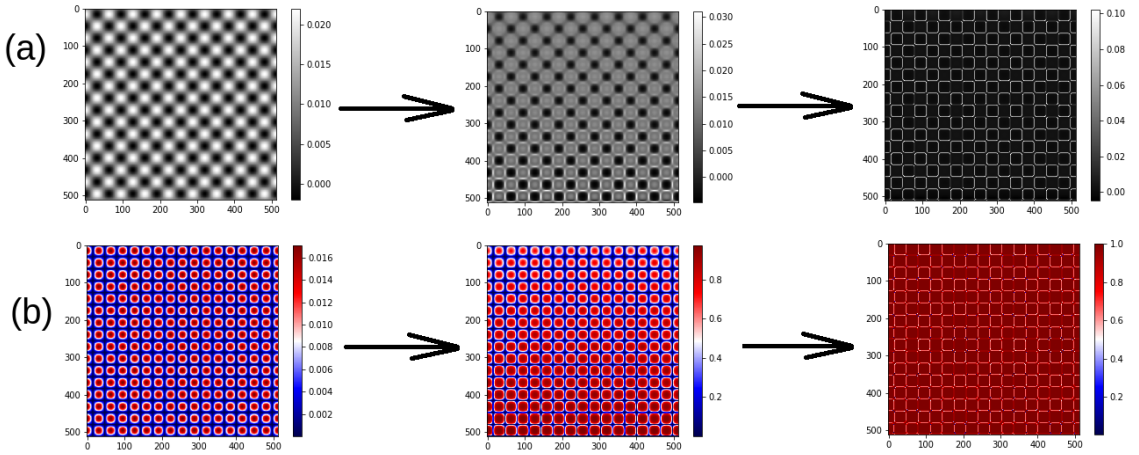


(b)

Figura 5.15: Modelo escalar: (a) Cuadrados con amplitud de perturbación $A = 6 \cdot 10^{-3}$, número de onda k=0.098, $s_{min} = -0.9969$, $s_{max} = 0.9964$. (b) Rombos con una amplitud de perturbación inicial $A = 10^{-3}$, número de onda k=0.098, $s_{min} = -1.0$, $s_{max} = 0.995$. La geometría de las estructuras formadas al llegar al estado saturado depende fuertemente del valor asignado a la amplitud de la perturbación inicial



(a)



(b)

Figura 5.16: Modelo tensorial:(a) Rombos con amplitud de perturbación $A = 10^{-3}$, número de onda k=0.098, $s_{min} = 0.0469$, $s_{max} = 1.0$ y (b) Cuadrados con amplitud de perturbación $A = 6{\cdot}10^{-3}$, número de onda k=0.098, $s_{min} = 0.0044$, $s_{max} = 0.9526$

Capítulo 6

Conclusiones

Mediante el modelo C de Halperin-Hohenberg obtuvimos las ecuaciones diferenciales no lineales que describen la dinámica de un campo conservado (concentración de nanopartículas) y un campo no conservado (parámetro de orden de un cristal líquido) acoplados entre sí[1]. Por medio de un análisis de estabilidad lineal, determinamos valores del parámetro de control asociado a la temperatura $\mathrm{sgn}(r)$, concentración inicial de nanopartículas c_0 y número de onda k para los cuales los modos asociados a perturbaciones alrededor del estado estacionario y homogéneo son linealmente estables o inestables.

Posteriormente, utilizando método de diferencias finitas, aproximamos numéricamente las soluciones a las ecuaciones diferenciales no lineales asociadas a la mezcla de mesógenos y nanoparticulas. De nuestros resultados teóricos conocemos los valores del número de onda k para los cuales hay estabilidad o inestabilidad lineal y por lo tanto la imposibilidad o posibilidad, respectivamente, de formación de patrones de nanopartículas. Para conectar las soluciones numéricas con nuestro análisis de estabilidad lineal, perturbamos un estado inicial uniforme utilizando una o varias ondas planas, por ejemplo $\sin(kx)$ y $\sin(ky)$. La simulación de las ecuaciones no lineales concuerda exitosamente con nuestros resultados teóricos de estabilidad lineal.

El sistema presentó saturación no lineal para los modos inestables, lo cual no habíamos previsto específicamente al inicio del proyecto, pero no es de extrañarse ya que es una posibilidad frecuente en sistemas no lineales, como se menciona en la bibliografía[8]. Utilizando esto a favor del auto ensamblaje, formamos patrones perturbando con ondas planas en diferentes direcciones. Así, en este trabajo numérico obtuvimos franjas, cuadrados y rombos, aunque no estamos limitados a solo estos tres teselados lo que nos motiva para seguir estudiando la formación de patrones en

2 y 3 dimensiones.

Este trabajo abre perspectivas para investigaciones posteriores, al tomar en cuenta que experimentalmente se conoce cómo excitar mediante ondas ultrasónicas del orden de GHz el 5CB[38]. Esto abre las puertas a posibilitar la comprobación experimental de nuestro trabajo. La problemática para esto, en parte, es establecer colaboraciones con investigadores que realicen experimentos afines a nuestro método. Por otra parte, puede que realizar las excitaciones apropiadas para las perturbaciones que nosotros proponemos sea experimentalmente inaccesible con los métodos disponibles al momento.

Para describir la dinámica de mesógenos como el 5CB es necesario usar el formalismo tensorial. Sin embargo, existen otras posibilidades de sistemas que obedezcan ecuaciones dinámicas afines a las que estudiamos en este trabajo. Por ejemplo, proponiendo un modelo cinético, podemos describir mediante un sistema de ecuaciones diferenciales parciales una mezcla de nanopartículas de oro con una suspensión coloidal en tolueno[36]. Sin embargo, una dificultad radica en el tipo de suspensión a estudiar, por ejemplo en mezclas que no involucren a la fase nemática se requiere algún otro mecanismo que favorezca la segregación de las NPs respecto de una parte del sistema. En cualquier caso, podemos decir que nuestra propuesta para formar patrones no se limita a mesógenos y nanopartículas de oro, lo que nos motiva a explorar otro tipo de sistemas para aplicar mecanismos análogos de auto ensamblaje.

Bibliografía

[1] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin. Theory of dynamic critical phenomena. *Reviews of Modern Physics*, 49(3):435-479, 1977.

[2] K.R. Elder, B. Morin, Martin Grant and R.C. Desai. Late-time theory for the effects of a conserved field on the kinetics of an order-disorder transition. *Physical Review B*, 44(13):6673-6688, 1991.

[3] Dolores A. de Lonngi and Fernando del Río. Square well perturbation theory of fluids. *Molecular Physics*, 48(2):293-313 1983.

[4] Patrick Oswald and Pawel Pieranski. *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*. CRC Press, 1st edition, 2005.

[5] P.G. DE Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, 2nd edition, 1993.

[6] Rashmi C. Desai and Raymond Kapral. *Dynamics of Self-Organized and Self-Assembled Structures*. Cambridge University Press, 1st edition, 2009.

[7] Rebecca Hoyle. *Pattern Formation: An Introduction to Methods*. Cambridge University Press, 1st edition, 2006.

[8] Michael Cross and Henry Greenside. *Pattern Formation and dynamics in Nonequilibrium Systems*. Cambridge University Press,1st edition, 2009.

[9] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals* . Cambridge University Press, 2nd edition, 1992.

[10] Richard A.L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Cambridge University Press, 1st edition, 2002.

[11] Linda S.Hirst. *Fundamentals Linda Soft Matter Science*. CRC Press, 2nd edition 2019.

[12] Lev M. Blinov. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer, 1st edition, 2011.

[13] Yi-Tao Xu, Pei-Xi Wang and Mark J. MacLachlan. Self-Assembly of Two-Dimensional Colloids in Spherical Space. *Jounal of Physical Chemistry C*, 123:17049-17055, 2019.

[14] Georgi B. Hadjichristov, Yordan G. Marinov, Todor E. Vlakhov and Alexander G. Petrov. Graphene-Nematic Liquid Crystal E7 Nanocomposite: The Effect from Nanodopants. *AIP Conference Proceedings 2075*, 020016:1-4, 2019.

[15] Daniela Duc, Paul R. Stoddart, Sally L. McArthur, Robert M. I. Kapsa, Anita F. Quigley, Mitchell Boyd-Moss, and Simon E. Moulton. Fabrication of a Biocompatible Liquid Crystal Graphene Oxide–Gold Nanorods Electro- and Photoactive Interface for Cell Stimulation. *Advanced Healthcare Materials*, 1801321:1-12, 2019.

[16] Charles P.Poole Jr., Frank J. Owens. *Introducción a la nanotecnología*. Editorial Reverté, 1st edition, 2007.

[17] Filip Van Petegem. Slaying a giant: Structures of calmodulin and protein kinase a bound to thecardiac ryanodine receptor. *Elsevier*, 83: 1-3 2019.

[18] Omid Haji-Ghassemi, Zhiguang Yuchi and Filip Van Petegem. The Cardiac Ryanodine Receptor Phosphorylation Hotspot Embraces PKA in a Phosphorylation-Dependent Manner. *Molecular Cell*, 75: 39-52, 2019.

[19] Sekar N, Ganesan B, Khilafath HRAS, Aruna P, Ganesan S. Synthesis and Characterization of Gd3+ Doped HfO2 Nanoparticles for Radiotherapy Applications. *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, 20(2):819-827, 2020.

[20] Cheng Y, Guo M, Zhai M, Yu Y, Hu J. Nickel Nanoparticles Anchored onto Ni Foam for Supercapacitors with High Specific Capacitance. *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, 20(4):2402-2407, 2020.

[21] Debashish Mohanta, Soma Patnaik, Sanchit Sood, Nilanjan Das. Carbon nanotubes: Evaluation of toxicity at biointerfaces. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 9: 293-300 2019.

[22] Wu J, Ding J, Wang P, Zhang L, Lu AH, Zhang XQ, Chen C, Wang L. Cellular Uptake, Stability, and Safety of Hollow Carbon Sphere-Protected Fe3O4 Nanoparticles. *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, 20(4):2584-2591, 2019.

[23] P.M. Chaikin, T.C. Lubensky. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, 1st edition, 1995.

[24] Deng-Ke Yang, Shin-Tson Wu. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. John Wiley and Sons, 2nd edition, 2014.

[25] Maciej Baginski, Martyna Tupikowska, Guillermo Gonzalez-Rubio, Michał Wojcik,and Wiktor Lewandowski. Shaping Liquid Crystals with Gold Nanoparticles: Helical Assemblies with Tunable and Hierarchical Structures Via Thin-Film Cooperative Interactions. **Advanced Materials**, 1904581:1-11, 2019.

[26] J. F. Algorri V. Urruchi, P J Pinzón J M Sánchez-Pena. Modeling electro-optical response of nematic liquid crystals by numerical methods. *öptica Pura y Aplicada*, 46(4): 327-336, 2015.

[27] Andrea L. Rodarte, Blessing H. Cao, Harmanpreet Panesar,Ronald J. Pandolfi, Makiko Quint, Lauren Edwards, Sayantani Ghosh,Jason E. Hein and Linda S. Hirs. Self-assembled nanoparticle micro-shellstemplated by liquid crystal sorting. *Soft Matter*, 11: 1701-1707, 2015.

[28] Mkaddem S, Gartland EC Jr. Fine structure of defects in radial nematic droplets. *Physics Review E*, 62:6694-705, 2000.

[29] John C. Tannehill, Dale A. Anderson, Richard H. Pletcherd. *Computational fluid mechanics and heat transfer*. CRC Press, 4th edition, 2020.

[30] K.W. Morton and David Mayers. *Numerical solution of partial differential equations*. Cambridge University Press, 2nd edition, 2005.

[31] Leon Lapidus and George F. Pinder. *Numerical solution of partial differential equations in science and engineering*. John Wiley and Sons, 1st edition, 1999.

[32] Andrew Ronald Mitchell and R. Wait. *The Finite Element Method in Partial Differential Equations*. Wiley and Sons, 1st edition, 1977.

[33] Heike Bunjes and Thomas Rades. Thermotropic liquid crystalline drugs. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 57(7):807-16, 2005.

[34] Julio C. Armas-Pérez, Alejandro Londono-Hurtado, Orlando Guzmán, Juan P. Hernández-Ortiz, and Juan J. de Pablo. Theoretically informed Monte Carlo simulation of liquid crystals by sampling of alignment-tensor fields. *The Journal of Chemical Physics*, 143: 1-10 2015.

[35] Cyrille Rossant. *IPython Interactive Computing and Visualization Cookbook*. Packt, 2nd edition, 2018.

[36] Kaifu Bian, Hattie Schunk, Dongmei Ye, Austin Hwang, Ting Shan Luk, Ruipeng Li, Zhongwu Wang and Hongyou Fan. Formation of self-assembled gold nanoparticle super crystals with facet-dependent surface plasmonic coupling, *Nature Comunications*, 9(1):1-7, 2018.

[37] H. Moritake, R. Ozaki and K. Yoshino. Effects of Ultrasonic Wave Propagating in Liquid Crystals on Substrate, *IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 1-4, 2008.

[38] Jae-Hyeon Ko, Yoon Hwae Hwang, and Jong-Hyun Kim. Sound Propagation in 5CB Liquid Crystals Homogeneously Confined in a Planar Cell, *Journal of Information Display*, 10(2):72-75, 2009.