



Casa abierta al tiempo

Departamento
de Física

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

Informe de proyecto terminal I. Investigación teórica.
Análisis de la estabilidad lineal de la segregación de nanopartículas tipo
pozo cuadrado y un cristal líquido nemático

PRESENTAN:

Raquel Baza Medina

Luis Ricardo Montoya Martin

PROFESOR

Dr. Orlando Guzmán López

7 de marzo de 2021

Agradecimientos

Agradecemos al Dr. Orlando Guzmán López por el apoyo brindado durante el presente proyecto. Gracias a nuestro compañero y amigo el Fís. Juan Manuel Noriega por su paciencia y por su guía. A la UAM Iztapalapa por todas los conocimientos brindados a lo largo de estos años. A nuestros compañeros y amigos de la universidad. A Marco, Lolis, Marco chico, Gaby, Alicia, Sarilla y Toé por su apoyo incondicional y sin dependencia temporal.

Índice

1. Resumen	3
2. Introducción	3
2.1. Objetivos:	4
3. Marco Teórico	5
3.1. Cristales líquidos	5
3.2. Potencial de Pozo cuadrado	5
3.3. Ecuaciones dinámicas: Modelos A, B y C	6
3.3.1. Modelo A	6
3.3.2. Modelo B	7
3.3.3. Modelo C: nuestro modelo de interés	7
4. Metodología	9
4.1. Energía libre f_{sw} de NP's tipo pozo cuadrado	9
4.1.1. Coeficientes A_1 y A_2	9
4.1.2. Cálculo de $\omega(T)$	10
4.2. Análisis de estabilidad lineal	12
4.2.1. Adimensionalización	12
4.2.2. Perturbación y análisis de estabilidad	14
5. Resultados	15
5.1. Transformada de Fourier a las ecuaciones dinámicas	15
5.2. Análisis de los eigenvalores	16
5.2.1. Eigenvalor λ_1	17
5.2.2. Eigenvalor λ_2	18
6. Conclusiones	20
7. Anexos	21

1. Resumen

En el presente trabajo estudiamos las condiciones de segregación y dispersión de nanopartículas modeladas como partículas tipo pozo cuadrado (SW) en una mezcla de cristal líquido pentilcianobifenil (5CB). En el área de física de líquidos se han realizado investigaciones modelando nanopartículas como esferas duras, sin embargo, este modelo no considera la fuerza de atracción de corto alcance entre nanopartículas, por ello en esta investigación involucramos la energía asociada al pozo cuadrado (SW).

2. Introducción

Más allá de la termodinámica tradicional, hay un gran interés por comprender fenómenos que ocurren fuera de equilibrio: uno de esos fenómenos corresponde al auto ensamble de estructuras del orden de decenas o cientos de micras, conformadas por nanopartículas (NPs) de oro, hierro y semiconductores, formadas por segregación con respecto a una fase nemática de cristal líquido. Las aplicaciones de este tipo de estructuras son de interés para otras disciplinas como la ingeniería y la ciencia de materiales, para el diseño de estructuras con propiedades ópticas y magnéticas predeterminadas, y para sistemas de encapsulamiento de biomoléculas. Estudios experimentales demuestran que, una vez formadas, estas estructuras no se desensamblan fácilmente. En particular, son estables a temperaturas varias decenas de grados superiores a la de transición de fase isotrópico-nemático a la cual se comienzan a ensamblar. Esto indica la presencia de interacciones atractivas entre las NPs que se componen, las cuales les dan cohesión independientemente del mecanismo de segregación que las forma inicialmente.

Recientemente, en el Área de Física de líquidos se han llevado a cabo investigaciones en que se modela el auto ensamble de nanopartículas de tipo esfera dura por segregación desde una fase nemática. Sin embargo, estos modelos no toman en cuenta las interacciones atractivas entre las nanopartículas. De acuerdo con [5] una primera opción para estudiar el efecto de las interacciones es usar interacciones de tipo Lennard-Jones. En un Proyecto Terminal previo dirigido por el Dr. Orlando Guzmán se encontró que las NPs de

tipo Lennard-Jones exhiben un mayor intervalo posible de valores de los parámetros que aparecen en las ecuaciones de evolución temporal de mezclas de NPs y nemáticos. Sin embargo, el alcance de las interacciones de Lennard-Jones es del mismo orden de magnitud que el radio de las NPs, una condición que en las NPs reales involucradas en los experimentos es muy probable que no pueda realizarse: se espera que estas interacciones sean de muy corto alcance. Para resolver esta dificultad, en este Proyecto Terminal se consideró el análisis de estabilidad lineal de nemáticos en presencia de NPs con interacciones de pozo cuadrado de corto alcance.

2.1. Objetivos:

- Desarrollar modelos dinámicos para mezclas de nanopartículas tipo pozo cuadrado (square well, SW) y cristales líquidos (CL), acoplando los campos de los parámetros de orden correspondientes.
- Analizar las condiciones de estabilidad lineal por efecto de la atracción de las nanopartículas en el sistema SW y CL.
- Presentar un informe y una plática que expliquen los conceptos usados y los resultados encontrados.

3. Marco Teórico

3.1. Cristales líquidos

Los cristales líquidos son un estado de la materia que posee simultáneamente propiedades de líquidos y sólidos. En los cristales líquidos las moléculas son anisótropas, ordenándose de tal manera que se pueden clasificar con base en ello. Dicha característica es importante pues en el presente trabajo se considerará la fase nemática, tal que, el cristal líquido (CL) se ordena de manera orientacional. Para describir cuantitativamente el grado de orden de un cristal líquido nemático se usará un parámetro de orden conocido como nematización, que queda definido como sigue:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3(\hat{k} \cdot \hat{n})(\hat{k} \cdot \hat{n}) - 1 \rangle \quad (1)$$

De otra manera se puede expresar como:

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

Donde \hat{k} es un vector unitario cuya orientación está dada por el eje más largo de los mesógenos y \hat{n} es el vector director de la fase y se direcciona a lo largo del eje de orientación privilegiada en el cristal líquido, además, θ , es el ángulo entre los vectores \hat{k} y \hat{n} . Para los posibles valores de S , el caso de la fase isotropa será $S \approx 0$. Si S es positivo las moléculas tienden a alinearse con su eje director, por otro lado, si S es negativo las moléculas se alinean perpendicularmente al eje director.[6]

3.2. Potencial de Pozo cuadrado

El análisis de estabilidad lineal se llevó a cabo usando la energía libre de un pozo cuadrado (SW), siendo que el pozo cuadrado para partículas esféricas y de diametro σ

que están separadas una distancia r viene dado por:

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\epsilon & \sigma < r \leq \lambda\sigma, \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (3)$$

Donde ϵ es la profundidad del pozo cuadrado y λ es proporcional a la anchura de la región con energía potencial negativa. [8]

3.3. Ecuaciones dinámicas: Modelos A, B y C

Se estudió la separación de fases de la mezcla de nanopartículas de tipo pozo cuadrado y cristales líquidos. Se hizo uso del **modelo C**, en el cuál se consideran un los modelos A y B acoplados.[4]

- **Modelo A:** Campo no conservado (Parámetro de orden S).
- **Modelo B:** Campo conservado (Densidad de nanopartículas ρ).
- **Modelo C:** Acoplamiento de los campos A y B.

3.3.1. Modelo A

Para este modelo, se hace un desarrollo en serie de la energía libre del cristal líquido como se presenta a continuación [?]:

$$\mathcal{F}_A[S(\vec{r}, t)] = \int \left(\frac{\kappa(T)}{2} |\nabla S|^2 + \frac{r(T)}{2} S^2 - \frac{w(T)}{3} S^3 + \frac{u(T)}{4} S^4 \right) dV \quad (4)$$

Como hacemos estudio de un sistema bidimensional, el término cúbico en S no contribuye a la energía libre y se toma el caso $w = 0$. En el modelo se propone que la derivada temporal del parámetro de orden sea proporcional a la derivada funcional de la energía libre del sistema con respecto al campo no conservado.[4]

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\Gamma_S \left(\frac{\delta \mathcal{F}_A}{\delta S} \right) = -\Gamma_S [-\kappa \nabla^2 S + rS + uS^3] \quad (5)$$

donde Γ_S es inversamente proporcional al tiempo de relajación del cristal líquido.

3.3.2. Modelo B

En el presente modelo, se tiene la expresión para la energía libre de las nanopartículas SW análoga a la ecuación (4), la cual se puede escribir como una energía libre aproximada de la forma:

$$\mathcal{F}[\rho(\vec{r}, t)]_B = \int dV f_{sw}(\rho, T) \simeq \int dV \frac{\omega(T)}{2} \rho^2 \quad (6)$$

El término dentro de la integral es la energía por unidad de volumen de un fluido de nanopartículas al que llamaremos f_{sw} ; mientras que $\frac{\omega(T)}{2} \rho^2$ es un término de un desarrollo en serie de Taylor, de la energía f_{sw} , truncado a segundo orden. El modelo B nos dice que la ecuación dinámica para la concentración ρ es:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[-\Gamma_c \nabla \left(\frac{\delta \mathcal{F}_B}{\delta \rho} \right) \right] \quad (7)$$

Y tomando en cuenta la forma de \mathcal{F}_B de la ecuación (6) reescribimos (7)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\nabla \cdot \left[-\Gamma_c \nabla \left(\frac{\partial f_{sw}}{\partial \rho} \right) \right] \\ &= \nabla^2 \Gamma_c \left(\frac{\partial f_{sw}}{\partial \rho} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

3.3.3. Modelo C: nuestro modelo de interés

Este modelo considera que nuestro sistema es una mezcla de CL con nanopartículas; así que, la energía libre será la suma de las energías libres de los modelos A y B más un parámetro de acoplamiento [4]:

$$\mathcal{F}_C = \mathcal{F}_A + \mathcal{F}_B + \underbrace{\int dV \frac{\alpha}{2} \rho S^2}_{\text{acoplamiento}} \quad (9)$$

El modelo C es el que es de nuestro interés, ya que deseamos estudiar a la mezcla en

su conjunto.

De igual forma que para el modelo A y para el modelo B, en el modelo C se tienen las ecuaciones dinámicas para los campos: no conservado y conservado, S y ρ respectivamente.

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial t} &= -\Gamma_S \left(\frac{\delta \mathcal{F}_C}{\delta S} \right) \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \Gamma_\rho \nabla^2 \left(\frac{\delta \mathcal{F}_C}{\delta \rho} \right)\end{aligned}\tag{10}$$

tomando la ecuación (9) y lo obtenido en (5) y (8) obtenemos una forma más explícita de las ecuaciones dinámicas para el modelo C.

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial t} &= -\Gamma_S \left[-\kappa \nabla^2 S + rS + uS^3 + \alpha \rho S \right] \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \Gamma_\rho \nabla^2 \left(\frac{\partial f_{sw}}{\partial \rho} + \frac{\alpha}{2} S^2 \right) = \Gamma_\rho \nabla^2 \left(\omega(T) \rho + \frac{\alpha}{2} S^2 \right)\end{aligned}\tag{11}$$

Justamente estas son las ecuaciones a las cuales les estudiaremos su estabilidad lineal. Para ello, será necesario determinar la expresión $\omega(T)$ que será dada por la forma que tenga la energía libre de las NP's.

4. Metodología

4.1. Energía libre f_{sw} de NP's tipo pozo cuadrado

Para conocer quién es f_{sw} fue necesario tener a nuestra disposición una expresión de la energía libre para un fluido de nanopartículas, en nuestro caso, modelado con potencial de pozo cuadrado.

La energía libre de Helmholtz —que llamaremos a — para un fluido de nanopartículas de tipo pozo cuadrado se puede expresar como una serie de potencias del inverso de la energía térmica $\beta = 1/k_B T$ [8]

$$a = \frac{A^E}{Nk_B T} = \frac{A_0^E}{Nk_B T} + \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n A_n \quad (12)$$

Es importante para nosotros determinar la energía a ; puesto que está íntimamente relacionada con f_{sw} :

$$f_{sw} = \frac{Nk_B T a}{V} \quad (13)$$

Para los propósitos de este proyecto, basta con considerar el término de las esferas duras y los primeros dos términos de la suma.

$$a \simeq \frac{A_0^E}{Nk_B T} + \beta A_1 + \beta^2 A_2 \quad (14)$$

El primer término del lado derecho de (14) A_0^E es la energía libre de Helmholtz de las esferas duras, el cuál se obtiene usando la ecuación de estado de Carnahan-Starling [3].

$$\frac{A_0^E}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad ; \quad \eta = \pi\rho\sigma^3/6 \quad (15)$$

4.1.1. Coeficientes A_1 y A_2

Siendo $A_1^* = A_1/\epsilon$, $A_2^* = A_2/\epsilon^2$ y $\rho^* = \rho\sigma^3$ se presentan las expresiones que nos definen A_1 y A_2 :

Para pozos de potencial con $1.1 \leq \lambda \leq 1.8$ el coeficiente A_1 está dado por la siguiente

expresión:

$$A_1^*(\rho^*) = b_0 \rho^* + b_1 \rho^{*2} + b_2 \rho^{*3} \quad (16)$$

Mientras que la forma del coeficiente A_2 dependerá del ancho del pozo de potencial:

$$A_2^*(\rho^*) = \begin{cases} a_0 \rho^* + a_1 \rho^{*2} + a_2 \rho^{*3}; & \lambda = 1.1 \\ A_2^*(\rho^*) = g_2 \rho^* e^{-h_2 \rho^{*2}} + f_2 \tanh(c_2 \rho^*); & 1.2 \leq \lambda \leq 1.8 \end{cases} \quad (17)$$

Donde los valores (Ver anexo) $a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2, g_2, h_2, f_2$ y c_2 dependen de la anchura del pozo de potencial. Se dispone de los coeficientes A_1 y A_2 para 8 valores distintos de λ , con $1.1 \leq \lambda \leq 1.8$. Así que, hemos determinado totalmente la expresión para a y a su vez, la expresión para f_{sw}

Considerando todas las expresiones enunciadas, las cuales sirven para definir f_{sw} , podemos encontrar $\frac{\partial f_{sw}}{\partial \rho}$.

4.1.2. Cálculo de $\omega(T)$

Como punto de partida, recordemos la ecuación dinámica para ρ del modelo C (ecuación (11)).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Gamma_\rho \nabla^2 \left(\frac{\partial f_{sw}}{\partial \rho} + \frac{\alpha}{2} S^2 \right) = \Gamma_\rho \nabla^2 \left(\omega(T) \rho + \frac{\alpha}{2} S^2 \right)$$

Dadas las las ecuaciones (12) -(17) se podría pensar que sólo es cuestión de derivar y sustituir en la ecuación dinámica; sin embargo, de hacerlo así nos topáramos con términos complicados y serían un un problema para nuestro análisis de estabilidad. Así que, se decidió hacer la derivada de f_{sw} para luego desarrollarla en una serie de Taylor para bajas concentraciones ($\rho \rightarrow 0$).

Se le llamó m a la derivada de f_{sw} y se simplificó:

$$m = \frac{\partial f_{sw}}{\partial \rho} \simeq m(\rho = 0) + \rho \frac{\partial m(\rho = 0)}{\partial \rho} + \frac{\rho^2}{2!} \frac{\partial^2 m(\rho = 0)}{\partial^2 \rho} \quad (18)$$

Dadas las expresiones de (12) -(17) se obtuvo una aproximación para m , según fuera la anchura del potencial

$$m(\rho, T) = \begin{cases} \left(\frac{4}{3}k_B T\pi + 2\epsilon b_0 + 2\epsilon^2\beta(c_2 f_2 + g_2) \right) \rho^* + \left(\frac{5}{12}k_B T\pi^2 + 3\epsilon b_1 \right) \rho^{*2}; & 1.2 \leq \lambda \leq 1.8 \\ \left(\frac{4}{3}k_B T\pi + 2\epsilon b_0 + 2\epsilon^2\beta a_0 \right) \rho^* + \left(\frac{5}{12}k_B T\pi^2 + 3\epsilon^2\beta a_1 + 3\epsilon b_1 \right) \rho^{*2} & \lambda = 1.1 \end{cases} \quad (19)$$

La ecuación dinámica nos dice:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Gamma_\rho \nabla^2 \left(m(\rho, T) + \frac{1}{2} \alpha S^2 \right) \quad (20)$$

Se hizo un análisis a la ecuación para un estado **uniforme** y **estacionario**. Es decir, los campos estarán fijos en:

$$\begin{aligned} \rho(r, t) &= \rho_0 \neq 0 \\ S(r, t) &= S_0 = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

y se cumplirá:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \quad (22)$$

Se introducen las variables $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ y $\Delta S = S - S_0$ para analizar la ecuación dinámica luego de haber hecho una perturbación alrededor del estado uniforme

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta\rho}{\partial t} &= \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\partial \rho_0}{\partial t} \\ &= \Gamma_\rho \nabla^2 \left(m(\rho_0 + \Delta\rho) - m(\rho) + \frac{1}{2} \alpha (S_0 + \Delta S)^2 - \frac{1}{2} \alpha S_0^2 \right) \\ &\simeq \Gamma_\rho \nabla^2 \left(\left. \frac{\partial m}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} \Delta\rho + \alpha S_0 \Delta S \right) \end{aligned} \quad (23)$$

Como $\left. \frac{\partial m}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} \Delta \rho = \left. \frac{\partial m}{\partial \rho^*} \right|_{\rho_0^*} \Delta \rho^*$ Podemos derivar $m(\rho, T)$ presentado en la ecuación (19) para sustituir tal resultado en (23). Al derivar (19) y luego evaluar en ρ_0 se obtuvo lo una expresión de la forma:

$$\left. \frac{\partial m}{\partial \rho^*} \right|_{\rho_0} \Delta \rho^* = k_B T (m_0 + \beta \epsilon m_1) \Delta \rho^* \quad (24)$$

para la cual:

$$m_0 = \frac{5}{6} \pi^2 \rho_0 + \frac{4}{3} \pi$$

$$m_1 = \begin{cases} 2(b_0 + \beta \epsilon (c_2 f_2 + g_2) + 3b_1 \rho_0) & si \quad 1.2 \leq \lambda \leq 1.8 \\ 2(b_0 + \beta \epsilon (a_0 + 3a_1 \rho_0) + 3b_1 \rho_0) & si \quad \lambda = 1.1 \end{cases} \quad (25)$$

De los términos dentro de las integrales la ecuación (6) podemos reconocer que $f_{sw} = \frac{1}{2} \omega(T) \rho^2$ entonces

$$m(\rho, T) = \frac{\partial f_{sw}}{\partial \rho} = \omega(T) \rho = \frac{\omega(T) \sigma^3 \rho}{\sigma^3} = \frac{\omega(T)}{\sigma^3} \rho^* \quad (26)$$

Si derivamos de ambos lados y tomamos el resultado de (24) podemos encontrar una expresión para $\omega(T)$.

$$\omega(T) = k_B T \sigma^3 (m_0 + \beta \epsilon m_1) \quad (27)$$

4.2. Análisis de estabilidad lineal

4.2.1. Adimensionalización

Recordemos a la ecuación dinámica de la concentración para el modelo C

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla^2 \Gamma_\rho \left(\frac{\partial f_{sw}}{\partial \rho} + \frac{\alpha}{2} S^2 \right) \quad (28)$$

Se usaron los siguientes términos para adimensionalizar la ecuación dinámica [5]:

$$\begin{aligned}
R &= \frac{\Gamma_\rho}{\Gamma_s} \frac{\omega(T)}{\kappa} \\
\alpha' &= \frac{\alpha^2}{2u\omega} \\
S &= \left(\frac{|r|}{u} \right)^{1/2} s \\
\rho &= \left(\frac{|r|}{\alpha} \right) c \\
\tau &= \Gamma_s |r| t \\
X' &= \left(\frac{|r|}{\kappa} \right)^{1/2} x
\end{aligned} \tag{29}$$

Al realizarse los cambios de variable necesarios se obtuvo que la ecuación dinámica adimensional viene dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = R \nabla^2 (c + \alpha' s^2) \tag{30}$$

Ahora bien, la ecuación dinámica del modelo C que corresponde al parámetro S tiene la forma

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\Gamma_s \left(\frac{\delta \mathcal{F}_c}{\delta S} \right) \tag{31}$$

De forma análoga una expresión equivalente es:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\Gamma_s [rS + uS^3 - \kappa \nabla^2 S + \alpha \rho S] \tag{32}$$

Finalmente, al realizar los cambios de variable correspondientes se tendrá la ecuación adimensional:

$$\frac{\partial s}{\partial \tau} = \nabla'^2 s - \operatorname{sgn}(r) s - s^3 - cs \tag{33}$$

4.2.2. Perturbación y análisis de estabilidad

Para realizar el análisis lineal correspondiente a ambas ecuaciones dinámicas adimensionales se les agregó una perturbación, las cuales vienen dadas por:

$$\begin{aligned}\Delta S &= S - S_0 \\ \Delta \rho &= \rho - \rho_0\end{aligned}\tag{34}$$

O bien:

$$\begin{aligned}S &= \Delta S + S_0 \\ \rho &= \Delta \rho + \rho_0\end{aligned}\tag{35}$$

Haciendo una serie de Taylor y sustituyendo se obtiene para Δs

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial \tau} = \nabla'^2 s - \operatorname{sgn}(r) s - s^3 - cs - \left[\nabla'^2 s_0 - \operatorname{sgn}(r) s_0 - s_0^3 - c_0 s_0 \right]\tag{36}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta S}{\partial \tau} &= \nabla'^2 (\Delta s + s_0) - \operatorname{sgn}(r) (s_0 + \Delta s) - s_0^3 - 3s_0^2 \Delta s - (c_0 + \Delta c) (s_0 + \Delta s) \\ &\quad - \left[\nabla'^2 s_0 - \operatorname{sgn}(r) s_0 - s_0^3 - c_0 s_0 \right]\end{aligned}\tag{37}$$

Eliminando terminos correspondientes y considerando Δc y ΔS muy pequeñas, entonces se llega a la expresión:

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial \tau} = \nabla'^2 \Delta s - \operatorname{sgn}(r) \Delta s - 3s_0^2 \Delta s - c_0 \Delta s - s_0 \Delta c\tag{38}$$

Análogamente para la concentración:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta c}{\partial \tau} &= R \nabla'^2 (c + \alpha' s^2) - R \nabla'^2 (c_0 + \alpha' s_0^2) \\ &= R \nabla'^2 (c_0 + \Delta c + \alpha' (s_0^2 + 2s_0 \Delta s)) - R \nabla'^2 (c_0 + \alpha' s_0^2)\end{aligned}\tag{39}$$

Y se llega finalmente a la expresión:

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial \tau} = R \nabla'^2 (\Delta c + 2\alpha' s_0 \Delta s) \quad (40)$$

5. Resultados

5.1. Transformada de Fourier a las ecuaciones dinámicas

Con el fin de poder resolver las ecuaciones (38) y (40) se les aplicó una transformada de Fourier en ambos lados [2]. Usando dos propiedades de la transformada de Fourier:

- $\mathcal{F} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{F}(f)$
- $\mathcal{F} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = -ik \mathcal{F}(f)$

Se obtienen las ecuaciones transformadas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\Delta s}}{\partial \tau} &= -k^2 \tilde{\Delta s} - 3s_0^2 \tilde{\Delta s} - \text{sgn}(r) \tilde{\Delta s} - c_0 \tilde{\Delta s} - s_0 \tilde{\Delta c} \\ \frac{\partial \tilde{\Delta c}}{\partial \tau} &= -Rk^2 (\tilde{\Delta c} + 2\alpha' s_0 \tilde{\Delta s}) \end{aligned} \quad (41)$$

Obtenemos un sistema de ecuaciones diferenciales. Omitiremos las tildes para simplificar la notación. Notemos que podemos escribir este sistema en su forma matricial, la cual es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \begin{pmatrix} \Delta s \\ \Delta c \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -k^2 - 3s_0^2 - \text{sgn}(r) - c_0 & -s_0 \\ -2Rk^2 s_0 \alpha' & -Rk^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta s \\ \Delta c \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{M} \begin{pmatrix} \Delta s \\ \Delta c \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (42)$$

Este sistema se resuelve encontrando los eigenvectores \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 ; y los eigenvalores λ_1 y λ_2 de la matriz \mathbf{M} . La solución es:

$$\begin{pmatrix} \Delta s \\ \Delta c \end{pmatrix} = C_1 \mathbf{v}_1 e^{\lambda_1(k)t} + C_2 \mathbf{v}_2 e^{\lambda_2(k)t} \quad (43)$$

Recordemos que estamos estudiando la etapa del experimento en la cual la temperatura está por encima de la transición de fase —isótropo- nemático — y se baja súbitamente la temperatura del sistema debajo de la temperatura de transición. Esto es equivalente a pasar de un valor de la función de $sgn(r) = 1$ a $sgn(r) = -1$. Originalmente el fluido es homogéneo e isotrópico, por lo tanto $s_0 = 0$ así que únicamente sobreviven los términos de la diagonal de la matriz \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} -k^2 - sgn(r) - c_0 & 0 \\ 0 & -R(T)k^2 \end{pmatrix} \quad (44)$$

Recordemos que para una matriz diagonal, sus eigenvalores son justamente los términos de la diagonal, así que:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -k^2 - sgn(r) - c_0 \\ \lambda_2 &= -Rk^2 \end{aligned} \quad (45)$$

Por la misma razón los eigenvectores serán simplemente:

$$\mathbf{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (46)$$

5.2. Análisis de los eigenvalores

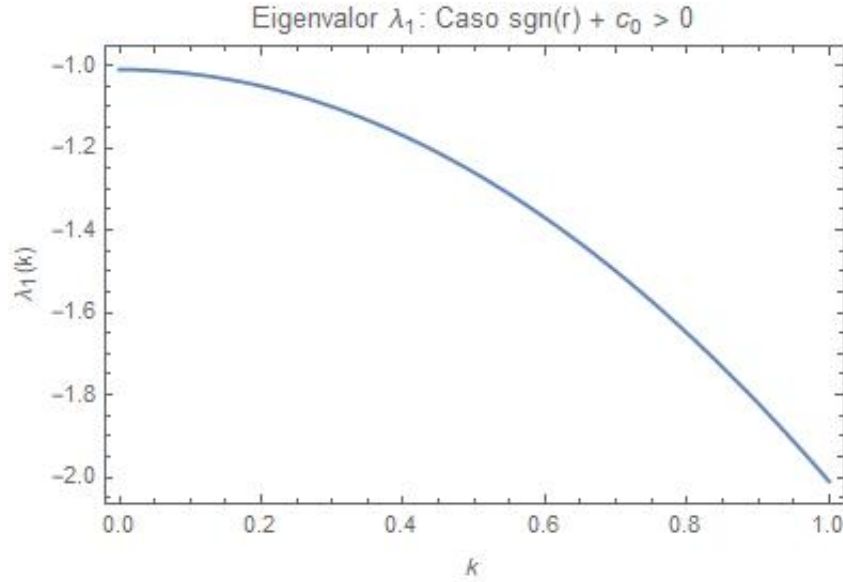
Hacemos hincapié en lo siguiente [2]:

- Si $Re(\lambda_i) > 0$ la amplitud de la perturbación aumentará exponencialmente con el tiempo (solución inestable).
- Si $Re(\lambda_i) < 0$ la amplitud de la perturbación decrecerá exponencialmente con el tiempo (solución estable).

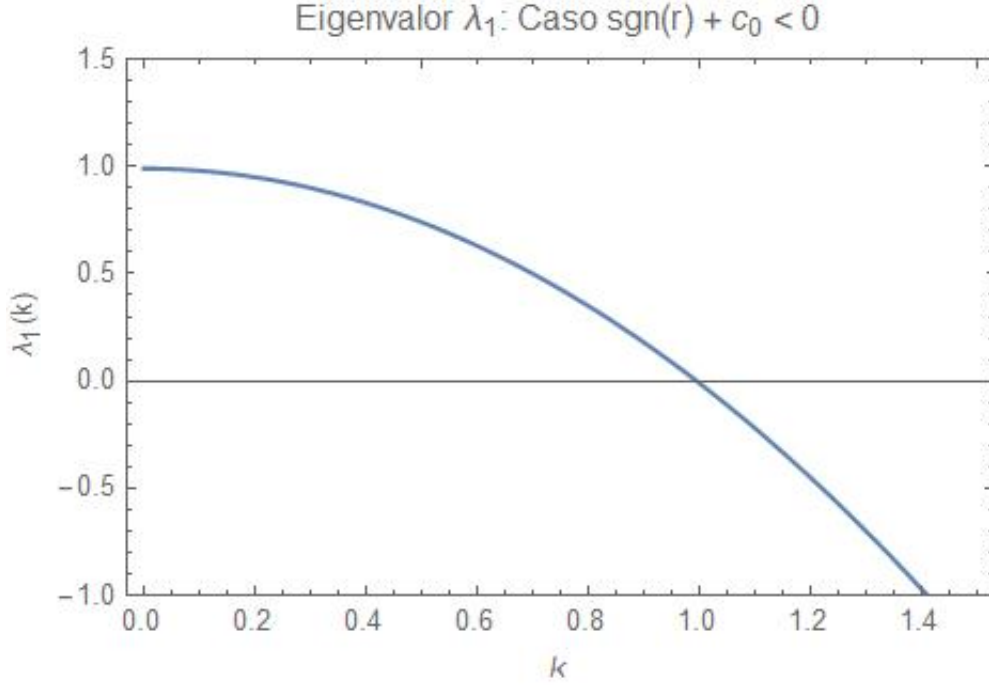
5.2.1. Eigenvalor λ_1

Notemos de (45) que $\lambda_1 = \lambda_1(k)$ es una parábola que abre hacia abajo cuyo vértice está en $(0, -\text{sgn}(r) - c_0)$

Caso $\text{sgn}(r) + c_0 > 0$: Para este caso, $-\text{sgn}(r) - c_0 < 0$, es decir, el vértice de la parábola estará por debajo de $\lambda_1 = 0$; así que, λ_1 siempre tomará valores negativos para cualquier número de onda k . Por lo tanto, el término $C_1 \mathbf{v}_1 e^{\lambda_1(k)t}$ de (43) decaerá exponencialmente en el tiempo. Por lo que los modos de cualquier número de onda k serán estables.



Caso $\text{sgn}(r) + c_0 < 0$: Ahora el vértice de la parábola está por encima de $\lambda_2(k) = 0$. Por lo que el término $C_1 \mathbf{v}_1$ será inestable ($\lambda_2(k) > 0$) para los números de onda tales que $k < \sqrt{-(\text{sgn}(r) + c_0)}$; mientras que, para todos los otros números de onda ($k > \sqrt{-(\text{sgn}(r) + c_0)}$) el término será estable.



Como en este caso $\text{sgn}(r) + c_0 < 0 \rightarrow \text{sgn}(r) = -1$ puesto que $c_0 \ll 1$. Por lo que la ecuación para λ_1 se reescribe como:

$$\lambda_1 = -k^2 + 1 - c_0 \quad (47)$$

Recordemos que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ donde λ es la longitud de onda. Encontremos la longitud de onda crítica [2] $\lambda_c = \frac{2\pi}{k_c}$ tal que (47) se vuelve 0

$$\begin{aligned} 0 &= -k_c^2 + 1 - c_0 \Rightarrow \\ \lambda_c &= \frac{2\pi}{\sqrt{1 - c_0}} \end{aligned} \quad (48)$$

Así que las perturbaciones en el parámetro de orden s se volverán inestables para perturbaciones con una longitud de onda **mayor** a la longitud crítica λ_c

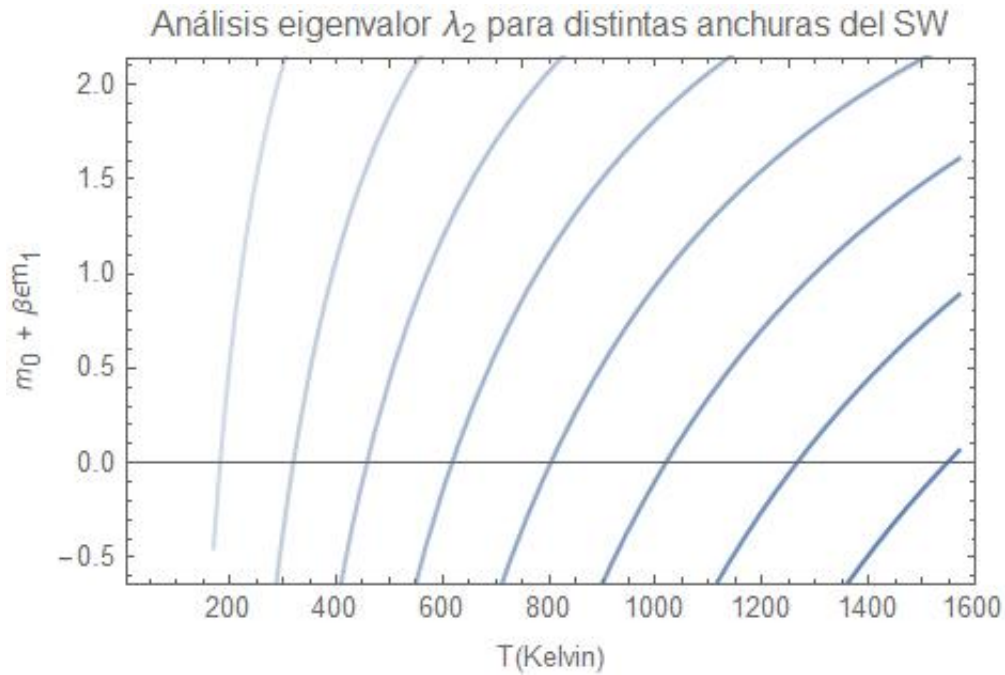
5.2.2. Eigenvalor λ_2

Notamos en la ecuación (45) que λ_2 es una parábola con vértice en el origen que abrirá hacia arriba o hacia abajo según los casos $R(T) > 0$ o $R(T) < 0$, y, volviendo a la definición de $R = \frac{\Gamma_\rho \omega(T)}{\Gamma_s \kappa}$ dada en los cambios de variable (ecuaciones (29)) donde $\Gamma_\rho, \Gamma_s, \kappa > 0$. Se aprecia que el signo de R depende totalmente del signo que tenga $\omega(T)$. Así que para este

segundo eigenvalor, la estabilidad e inestabilidad dependerá del signo que tome $\omega(T)$. Donde el signo de $\omega(T)$ no solo depende de la temperatura, sino también de los diferentes valores de λ —anchura del pozo de potencial— usando la energía libre de Helmholtz en la que se incluyen el término de esferas duras (HS) y el pozo cuadrado.

Se había encontrado que el valor de $\omega(T)$ viene dado por: $\omega(T) = k_B T \sigma^3 (m_0 + \beta \epsilon m_1)$ donde m_0 y m_1 están expresadas en la ecuación (25). Como sabemos que $k_B, T, \sigma > 0$ el signo de ω dependerá únicamente de $m_0 + \beta \epsilon m_1$. Podemos resumir todo lo anterior en lo siguiente:

- Si $m_0 + \beta \epsilon m_1 < 0 \Rightarrow \omega(T) < 0 \Rightarrow R < 0 \Rightarrow \lambda_2 > 0$ **inestabilidad.**
- Si $m_0 + \beta \epsilon m_1 > 0 \Rightarrow \omega(T) > 0 \Rightarrow R > 0 \Rightarrow \lambda_2 < 0$ **estabilidad**



En la gráfica se aprecian 8 curvas, en las que se graficó T vs $m_0 + \beta \epsilon m_1$ para distintas anchuras de potencial $1.2 \leq \lambda \leq 1.8$ a mayor opacidad mayor anchura.

Se presenta una tabla en la que se indican las temperaturas a las cuales ocurre la transición de estabilidad a inestabilidad.

Cambio Estabilidad en eigenvalor λ_2	
Anchura del SW	$\frac{T}{K}$
$\lambda = 1.1$	182
$\lambda = 1.2$	319
$\lambda = 1.3$	457
$\lambda = 1.4$	617
$\lambda = 1.5$	802
$\lambda = 1.6$	1018
$\lambda = 1.7$	1264
$\lambda = 1.8$	1547

6. Conclusiones

En investigaciones anteriores se consideraron modelos de esferas duras y potenciales tipo Lennard-Jones, mientras que, para el modelo de pozo cuadrado (SW) se tuvo un nuevo parámetro, que en este caso fue la anchura del potencial lo que nos permitió teorizar diferentes casos en el estudio de la segregación de nanopartículas.

Se encontró que para valores de $\lambda \geq 1.2$ solo hay inestabilidad debida a la segregación de nanopartículas en perturbaciones de todas las longitudes de onda para temperaturas en el intervalo experimental entre $298K$ y $308K$ [1]. Ahora, la estabilidad se da a la anchura de pozo cuadrado $\lambda = 1.1$ que corresponde a $\omega(T) > 0$ en el intervalo experimental correspondiente.

Otro resultado experimental que concuerda con los datos es el concerniente a Rodarte [7] en el cual se obtuvo que la distancia entre las nanopartículas que forman los cáscarones es de aproximadamente 7.6 nm que corresponde a la distancia entre los centros de masa de las nanopartículas que forman los microcascarones; puesto que el diámetro de las nanopartículas es de aproximadamente 6.2 nm podemos sugerir que las nanopartículas se someten a fuerzas que podrían corresponder a alcances de potencial atractivo de orden

de $\frac{7.6nm}{6.2nm} = 1.22$ respondiendo a ambos experimentos [1] [7].

Un resultado importante de este trabajo teórico fue la obtención de modelos de ecuaciones dinámicas para un sistema tipo pozo cuadrado, en este sentido se logró modelar la mezcla de nanopartículas en un cristal líquido para modelos de parámetro de orden S y densidad ρ diferente de los propuestos anteriormente para esferas duras y potenciales de Lennard-Jones gracias a que tuvimos la flexibilidad de estudiar la segregación y estabilidad lineal para diferentes anchuras pozos. Se espera continuar con el estudio del pozo cuadrado pero incluyendo términos no lineales de las ecuaciones dinámicas propuestas.

7. Anexos

λ	bo	b1	b2	g2	h2	f2	c2
1.1	-0.74484	-0.382173	-1.63313	0	0	0	0
1.2	-1.51817	-1.58568	-1.40168	-0.754123	1.54113	0	0
1.3	-2.40494	-3.04343	-0.16285	-0.400299	4.81518	-0.221092	3.42486
1.4	-3.46854	-4.36238	1.46006	-0.311957	9.62637	-0.275382	4.80383
1.5	-4.74229	-5.34853	3.10155	-0.301985	12.7536	-0.305239	6.10676
1.6	-6.24987	-5.88535	4.48369	-0.242938	10.8684	-0.333435	7.67705
1.7	-8.01193	-5.8906	5.34814	-0.310091	16.5368	-0.376464	8.31355
1.8	-10.0523	-5.27555	5.38749	0.385677	1.98941	-0.539128	8.40071

Tabla 1. Datos obtenidos en Sastre (2018) [8] Nota: para el caso de $\lambda = 1.1$ se tienen los valores $a_0 = -0.315714$; $a_1 = -0.405783$ y $a_2 = 0.4394$.

Referencias

- [1] Atzin, N., Guzmán, O., Gutiérrez, O. (2018). *Free-energy model for nanoparticles self-assembly by liquid crystal sorting*. Physical Review. (97), 1-7. DOI: 10.1103/PhysRevE.97.062704
- [2] Cross, M., y Greenside, H. (2009). *Pattern formation and dynamics in nonequilibrium systems*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- [3] Hansen, J.P., McDonald, I. R. (2013). *Theory of Simple Liquids*. California: Academic Press.
- [4] Hohenberg, P.C. y Halperin, B. I. (1977) *Theory of dynamic critical phenomena*. Rev. Mod. Phys. (49), 435-479. DOI: 10.1103/RevModPhys.49.435
- [5] Noriega, J. (2020). *Extensión del análisis de condiciones de estabilidad lineal de mezclas de esferas duras y nemáticas al caso de mezclas de nanopartículas tipo Lennard-Jones y nemáticos* (Informe de proyecto terminal I de licenciatura). Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa: Ciudad de México.
- [6] Oswald, P. and Pieranski, P. (2005). *Nematic and cholestreric liquid crytals: Concepts and physical properties illustrated by experiments*. London: CRC Press.
- [7] Rodarte, A., Gosh, S. and Hirst, L. (2013). *Quantum dot liquid crystal composite materials: Self-assembly driven by liquid crystal phase transition templating*. Journal of Materials Chemistry. (1), 5527–5532. DOI: 10.1039/C3TC31043D
- [8] Sastre, F., Moreno-Hilario, E., Sotelo-Serna, G. and Gil-Villegas, A. (2018). *Microcanonical ensemble computer simulation of the high-temperature expansion coefficients of the Helmholtz free-energy of an square-well fluid*. Molecular Physics. 116(3), 1-20. DOI: 10.1080/00268976.2017.1392051