

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

INFORME DE PROYECTO TERMINAL II: INVESTIGACIÓN TEÓRICA

Solución numérica de las ecuaciones cinéticas de mezclas de nanopartículas tipo Lennard-Jones y nemáticos.



Casa abierta al tiempo

Juan Manuel Noriega H.

Juan Manuel Noriega Hernández

Vo. Bo. Dr. Orlando Guzmán López

Juan Manuel Noriega Hernández

Asesor: Orlando Guzmán López

Introducción

El objetivo del presente documento es el de estudiar la dinámica de un sistema de nanopartículas (NPs) tipo Lennard-Jones (LJ) y cristales nemáticos. Para ello utilizaremos los modelos propuestos por Hohenberg y Halperin (1977) para el estudio de la dinámica de campos conservados y no conservados. Como consecuencia del análisis de nuestro sistema de NPs y nemáticos obtendremos un sistema de ecuaciones diferenciales parciales acopladas las cuales hay que resolver para conocer la evolución temporal de nuestro sistema. Para resolver dichas ecuaciones utilizaremos el método numérico de diferencias finitas implementado en un programa en el lenguaje Python.

Antecedentes

Experimentalmente se ha observado que, en mezclas de NPs y cristal líquido (CL) nemático, bajo ciertas condiciones las NPs se segregan en regiones isótropas a medida que los dominios nemáticos crecen (Atzin et al. 2018). Luego las NPs se agregan en microcascarones huecos.

Previo a la realización del presente documento, se han estudiado las mezclas de NPs con nemáticos, utilizando el modelo de esferas duras (Segura et al.) para las primeras. Si bien este modelo ha ampliado nuestro entendimiento del sistema, también es limitado porque no considera las fuerzas atractivas entre las NPs. Es en este sentido que parece adecuado estudiar qué sucede cuando consideramos potenciales de interacción con fuerzas atractivas como es el potencial de LJ.

Antes de realizar este trabajo se realizó un análisis de estabilidad lineal el cual hizo evidentes algunas de las particularidades que conlleva el utilizar el potencial de LJ para modelar el comportamiento de las nanopartículas. Por ejemplo, podemos mencionar que se encontraron que para concentraciones bajas de nanopartículas en la mezcla todas las perturbaciones sobre un estado estacionario crecen exponencialmente en el tiempo.

Objetivos

Como se menciona en la introducción, el objetivo de este trabajo es resolver numéricamente las ecuaciones dinámicas del sistema de NPs de LJ y nemáticos. A partir de los resultados obtenidos deseamos estudiar el efecto de los términos no lineales sobre el comportamiento del sistema.

Marco teórico

Cristales Líquidos

Un cristal líquido es un estado de agregación de la materia que tiene simultáneamente propiedades de un líquido y de un sólido cristalino. En concreto tiene la propiedad de fluir además de que sus moléculas pueden tener un ordenamiento orientacional respecto a un eje de simetría o posicional en sus centros de masa que suelen ser característicos de los sólidos cristalinos. Dependiendo del tipo de ordenamiento que se tenga se pueden clasificar a los cristales líquidos en nemáticos, esmécticos, quirales, etc. En nuestro caso trataremos únicamente con la fase nemática en la cual existe un ordenamiento orientacional de los mesógenos; para este tipo de compuestos podemos definir un parámetro de orden escalar S como el descrito por la ecuación (39).

$$S = \langle P_2(\cos(\theta)) \rangle = \left\langle \frac{3 \cos^2(\theta) - 1}{2} \right\rangle \quad (1)$$

Donde θ es el ángulo comprendido entre un vector que apunta en la dirección del eje más larga de cada uno de los mesógenos y el vector director de la fase. Así, si el parámetro de orden S es cero podemos decir que los mesógenos se encuentran desordenados y por lo tanto se hallan en la fase isotrópica. Si por el contrario $S \neq 0$ concluiremos que los mesógenos se encuentran en la fase nemática. Particularmente si $S > 0$ los mesógenos se encontrarán alineados en la dirección del vector director de la fase, en cambio, cuando $S < 0$ los mesógenos se encuentran alineados perpendicularmente a esta dirección.

Potencial de Lennard-Jones

En nuestro análisis del autoensamblaje de microcascarones de NPs por segregación dentro de CLs nemáticos, necesitamos describir adecuadamente el comportamiento de las NPs. Nuestro abordaje al problema será tratar a las NPs como partículas de LJ cuyo potencial de interacción es el de (39).

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

El gráfico de este potencial se muestra en la Figura 1, para valores de ϵ y σ iguales a uno. Es preciso recordar que el parámetro ϵ está relacionado con la profundidad del pozo de potencial, es decir, ϵ es el valor mínimo de $V(r)$. Por otro lado, σ representa el diámetro de las partículas. En el gráfico podemos identificar a σ como la intersección de la curva $V(r)$ con el eje horizontal.

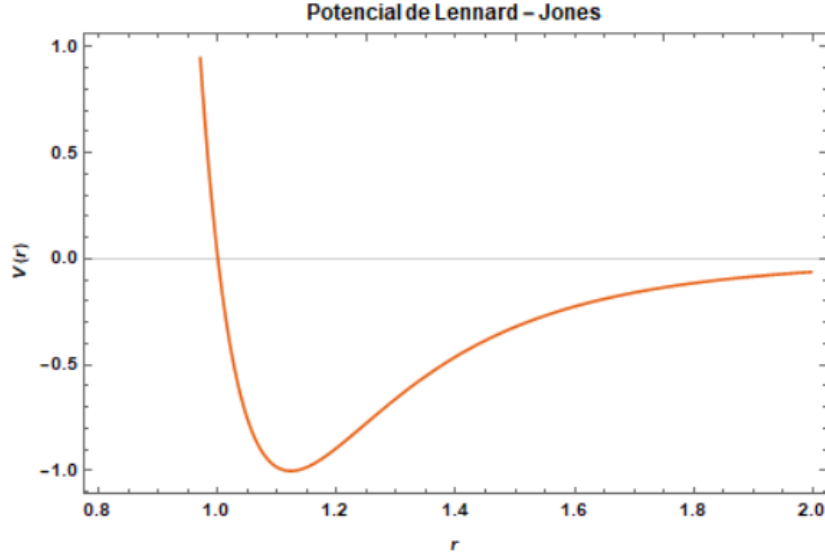


Figura 1: Gráfico del potencial de Lennard-Jones, con parámetros $\epsilon = 1$ y $\sigma = 1$

Modelos dinámicos para campos conservados y no conservados.

Para estudiar la evolución temporal de un campo a partir de su funcional de energía libre, procedemos según el esquema planteado por Hohenberg y Halperin (1977). Para ello debemos considerar tres modelos, uno para campos no conservados, otro para campos conservados y finalmente un tercero en el cual se acoplan un campo no conservado a otro que sí se conserva. Estos son los modelos A, B y C respectivamente. En nuestro caso, estudiaremos el parámetro de orden del CL como campo no conservado y a la concentración de nanopartículas como campo conservado. Para ello debemos escribir modelos para los funcionales de energía en términos de estas variables.

Modelo A

El modelo A nos servirá para encontrar la ecuación dinámica para un campo no conservado, en nuestro caso dicho campo será, como se mencionó anteriormente, el parámetro de orden del CL. El funcional de energía libre del CL, está dado por la siguiente expresión:

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

donde κ es la constante elástica del nemático, r es un parámetro de control de la temperatura, $w=0$ en el caso bidimensional, y u es constante. Según lo propuesto por el modelo A, la variación temporal del sistema es proporcional a la derivada funcional del funcional de energía libre respecto al parámetro de orden, esto es:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\Gamma_S \left(\frac{\delta \mathcal{F}_{\mathcal{A}}}{\delta S} \right) \quad (4)$$

sustituyendo (39) en (4) obtenemos:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\Gamma_S [rS + uS^3 - \kappa \nabla^2 S]. \quad (5)$$

Esta última ecuación nos será útil cuando obtengamos las ecuaciones para los campos acoplados en el modelo C.

Modelo B

El modelo B nos es útil para estudiar campos conservados, en nuestro caso, la densidad de nanopartículas es un campo conservado y su funcional de energía libre está dado por:

$$\mathcal{F}_B = \int dV k_B T \rho \tilde{a}_{res} \quad (6)$$

donde $f = k_B \rho \tilde{a}_{res}$ es la energía libre por unidad de volumen y además \tilde{a}_{res} (Stubach et al. 2020) es la energía residual por partícula dada por

$$\tilde{a}_{res} = \tilde{a}_{ref} + \tilde{a}_{pert} \quad (7)$$

el término de referencia es \tilde{a}_{ref} coincide con la energía libre de un fluido de esferas duras, mientras que el término de perturbaciones \tilde{a}_{pert} está dado por la siguiente ecuación:

$$\tilde{a}_{pert} = \frac{-2\pi\rho \sum_{i=0}^7 a_i \eta^i}{T} - \frac{\pi\rho \sum_{i=0}^7 b_i \eta^i}{T^2} \quad (8)$$

en la última expresión η es la fracción de empaquetamiento molecular dada por $\eta = \frac{\pi}{6} \rho [\sigma(T)]^3$.

Según lo propuesto por Halperin y Hohenberg para para la dinámica de campos conservados, la dinámica de la densidad estará dada por:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Gamma_\rho \nabla^2 \left(\frac{\delta \mathcal{F}_B}{\delta \rho} \right) \quad (9)$$

la forma explícita del término $\left(\frac{\delta \mathcal{F}_B}{\delta \rho} \right)$ es demasiado extensa por lo cual hemos decido ponerla como suplemento al final del presente texto.

Modelo C

En el modelo C estudiaremos dos campos simultáneamente, uno no conservado S acoplado a otro conservado ρ . En este modelo el funcional de energía libre del sistema está dado por la siguiente expresión:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_A + \mathcal{F}_B + \int dV \frac{\alpha \rho}{2} S^2 \quad (10)$$

notemos que la energía libre de los sistemas se compone de tres contribuciones, las energías de los componentes del sistema más un término de acoplamiento de los campos.

Las ecuaciones dinámicas tienen la misma forma que en (4) y (9), pero es preciso notar que el término de acoplamiento introduce un término extra a las mismas al calcular las derivadas funcionales en ambas expresiones. En el caso de la ecuación para el parámetro de orden debemos añadir el término $\alpha \rho S$ en el lado derecho de la ecuación (5). Para la densidad debemos sumar el término $\frac{\alpha S^2}{2}$ al miembro derecho de la ecuación (9).

Análisis de estabilidad lineal

Para las ecuaciones dinámicas del modelo C, se hizo previo al presente trabajo un análisis de estabilidad lineal, para lo cual primero se adimensionalizaron las ecuaciones obtenidas para el modelo C. Esto se hizo utilizando los siguientes cambios de variable.

$$\begin{aligned} R &= \frac{\Gamma_\rho \omega}{\Gamma_S \kappa}, \\ \alpha' &= \frac{\alpha^2}{2u\omega}, \\ S &= \left(\frac{|r|}{u}\right)^{1/2} s, \\ \rho &= \left(\frac{|r|}{\alpha}\right) c, \\ \tau &= \Gamma_S |r| t, \\ \mathbf{x}' &= \left(\frac{|r|}{\kappa}\right)^{1/2} \mathbf{x}. \end{aligned} \quad (11)$$

Las ecuaciones adimensionales que se obtienen son las siguientes:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \nabla^2 s - \text{sgn}(r)s - s^3 - cs \quad (12)$$

y

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R \nabla^2 (c + \alpha' s^2) \quad (13)$$

Estas ecuaciones las linealizamos y posteriormente les aplicamos una transformada de Fourier, con lo que se obtuvieron las ecuaciones (14) y (39).

$$\frac{\partial \Delta s}{\partial t} = (-k^2 - r - 3s_0^2 - c_0)\Delta s - s_0 \Delta c \quad (14)$$

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = R k^2 (\Delta c + \alpha' (2s_0 \Delta s)) \quad (15)$$

En las ecuaciones anteriores k es el número de onda de las perturbaciones al sistema.

Las condiciones bajo las cuales se observa el ensamblaje de nanopartículas ocurren cuando se hace un templado del sistema, esto quiere decir que, inicialmente el sistema se encuentra por encima de la temperatura de transición isotrópico-nemática y por lo tanto los mesógenos se encuentran en la fase isotrópica, con lo cual $s_0 = 0$. Posteriormente se baja súbitamente la temperatura del sistema por debajo de la temperatura de transición con lo cual el parámetro r toma valores negativos. Al tomar los valores de estos parámetros en consideración encontramos que la matriz dinámica del sistema se diagonaliza y el sistema linealizado puede ser descrito por (39).

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Delta s \\ \Delta c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k^2 - r - c_0 & 0 \\ 0 & -Rk^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta s \\ \Delta c \end{pmatrix} \quad (16)$$

La solución a este sistema es de la forma

$$\begin{pmatrix} \Delta s \\ \Delta c \end{pmatrix} = A_1 \mathbf{v}_1 e^{\lambda_1(k)t} + A_2 \mathbf{v}_2 e^{\lambda_2(k)t} \quad (17)$$

donde \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 , son los eigenvectores de la matriz dinámica, mientras que $\lambda_1(k)$ y $\lambda_2(k)$ son los eigenvalores de la misma. El crecimiento o decrecimiento de las perturbaciones Δs y Δc está determinado por la parte real de los eigenvalores λ_i . Estos a su vez están dados por los elementos en la diagonal de la matriz como se muestra en las ecuaciones (18) y (39).

$$\lambda_1(k) = -k^2 - r - c_0 \quad (18)$$

$$\lambda_2(k) = -Rk^2 \quad (19)$$

Notemos que como $r = -1$, para λ_1 podemos definir un número de onda crítico k_c tal que si el número de onda de una perturbación es menor que k_c generará inestabilidades en el sistema, esta longitud de onda crítica es:

$$k_c = \sqrt{1 - c_0} \quad (20)$$

Para el segundo eigenvalor, λ_2 , encontramos que su signo está determinado por el término $\omega(T)$. Y notamos que este eigenvalor siempre da lugar a inestabilidades en el sistema en los rangos de temperatura a los cuales se realizan los experimentos de autoensamblaje de nanopartículas dentro de nemáticos.

Método de diferencias finitas

El método de diferencias finitas se utiliza para resolver numéricamente ecuaciones diferenciales tanto parciales como ordinarias. En este método se proponen

aproximaciones algebraicas de las derivadas de una función $u(x)$. Primero debemos notar que, partiendo de una serie de Taylor para $u(x \pm h)$, tenemos:

$$u(x + h) = u(x) + hu'(x) + \frac{1}{2}h^2u''(x) + \mathcal{O}(h)^3 \quad (21)$$

y

$$u(x - h) = u(x) - hu'(x) + \frac{1}{2}h^2u''(x) + \mathcal{O}(h)^3. \quad (22)$$

Si a (21) le restamos (22) y resolvemos para $u'(x)$, y despreciamos los términos de orden cúbico y superiores obtenemos (23). Esta es una aproximación algebraica a la primera derivada de $u(x)$.

$$u'(x) \approx \frac{1}{2h}(u(x + h) - u(x - h)) \quad (23)$$

Podemos construir también una aproximación para la segunda derivada de $u(x)$ sumando (21) y (22). Tras resolver para $u''(x)$ obtenemos (24) como resultado.

$$u''(x) \approx \frac{1}{h^2}(u(x + h) + u(x - h) - 2u(x)) \quad (24)$$

Las expresiones (23) y (24) se conocen como aproximaciones por diferencia central para la primera y segunda derivadas respectivamente. Podemos también encontrar otras aproximaciones por diferencia tanto regresiva como progresiva para las derivadas de $u(x)$, utilizando otros puntos en nuestra aproximación.

En el caso de una función de dos variables procedemos de forma análoga para aproximar las derivadas parciales de nuestra función $u(x, y)$ respecto a x y y . Para ello discretizamos el espacio en una malla como la que se muestra en la Figura 2.

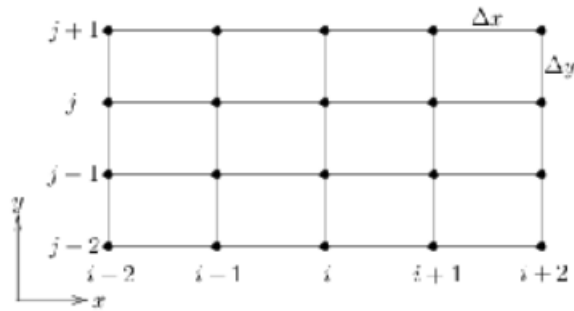


Figura 2: Malla para una función de dos variables.

En concordancia con la figura anterior definimos las siguientes cantidades:

$$u(x, y) = u_{i,j} \quad (25)$$

$$u(x \pm \Delta x, y) = u_{i \pm 1, j} \quad (26)$$

$$u(x, y \pm \Delta y) = u_{i, j \pm 1} \quad (27)$$

Así, en un proceso análogo al hecho para obtener la ecuación (23), podemos definir la aproximación central para las derivadas parciales respecto a x y y como se muestra en las siguientes expresiones.

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{i+1, j} - u_{i-1, j}}{2\Delta x} \quad (28)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} \approx \frac{u_{i, j+1} - u_{i, j-1}}{2\Delta y} \quad (29)$$

Para las aproximaciones progresivas tenemos:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1, j} - u_{i, j}}{\Delta x} \quad (30)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} \approx \frac{u_{i, j+1} - u_{i, j}}{\Delta y} \quad (31)$$

Las aproximaciones regresivas son las siguientes:

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{i, j} - u_{i-1, j}}{\Delta x} \quad (32)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} \approx \frac{u_{i, j} - u_{i, j-1}}{\Delta y} \quad (33)$$

Para las segundas derivadas parciales tenemos las siguientes aproximaciones centrales.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \approx \frac{u_{i+1, j} + u_{i-1, j} - 2u_{i, j}}{(\Delta x)^2} \quad (34)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \approx \frac{u_{i, j+1} + u_{i, j-1} - 2u_{i, j}}{(\Delta y)^2} \quad (35)$$

Utilizando los resultados obtenidos hasta ahora podemos escribir las aproximaciones para las derivadas en nuestro sistema de ecuaciones (12) y (13) del sistema de NPs y CL. Así, podemos reescribir la derivada temporal como una aproximación por diferencias progresivas como se muestra a continuación.

$$\frac{\partial s}{\partial t} \approx \frac{s(t + \Delta t) - s(t)}{\Delta t} \quad (36)$$

y

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx \frac{c(t + \Delta t) - c(t)}{\Delta t} \quad (37)$$

Finalmente podemos escribir las aproximaciones al operador laplaciano en las ecuaciones (12) y (13) como se muestra a continuación.

$$\nabla^2 s \approx \frac{s(x + \Delta x, y) + s(x - \Delta x, y) + s(x, y + \Delta y) + s(x, y - \Delta y) - 4s(x, y)}{(\Delta x)^2} \quad (38)$$

$$\nabla^2 c \approx \frac{c(x + \Delta x) + c(x - \Delta x) + c(x, y + \Delta y) + c(x, y - \Delta y) - 4c(x, y)}{(\Delta x)^2} \quad (39)$$

Para que estas últimas dos expresiones sean válidas se debe satisfacer que $\Delta x = \Delta y$. Con las ecuaciones (36) a (39) convertimos el problema planteado en (12) y (13) en uno meramente algebraico.

Respecto de las condiciones de frontera, las que usaremos en este trabajo son del tipo periódico.

Resultados

Se realizaron simulaciones variando sistemáticamente los parámetros tanto de las ecuaciones adimensionales del modelo C, como los asociados al método numérico en el código de Python. El objetivo fue el de estudiar los casos que son importantes bajo el enfoque del análisis de estabilidad lineal. Intentamos encontrar hasta qué punto el análisis de estabilidad lineal representa el comportamiento del sistema y si los términos no lineales tienen un papel relevante en el estudio del sistema.

Caso 1: Inestabilidad en el sistema causada por las NPs y el CL.

El análisis de estabilidad lineal predice que si el término R en la matriz dinámica de (16) es negativo, entonces el sistema será inestable por efecto de las nanopartículas. Como ya se discutió con anterioridad esto ocurre cuando el término $\omega(T)$ asociado al segundo coeficiente virial del fluido de LJ es negativo. Por otro lado, el cristal líquido genera inestabilidades cuando el parámetro r es negativo y las longitudes y los números de onda k son menores que cierta longitud de onda crítica. De este modo, esperamos que las perturbaciones en forma de onda plana en el sistema que satisfagan estas características crezcan exponencialmente en el tiempo. A continuación, se muestran datos obtenidos con una simulación que cumplía con estas características.

En la Figura 3 se muestra la configuración inicial de los campos s y c , para el caso en que $T = \frac{k_B T}{\epsilon} = 0.75$, para las NPs, el parámetro de movilidad es $R = \frac{1}{200}$, $r = -1$, $c_0 = 0.01$ y $s_0 = 0.001$.

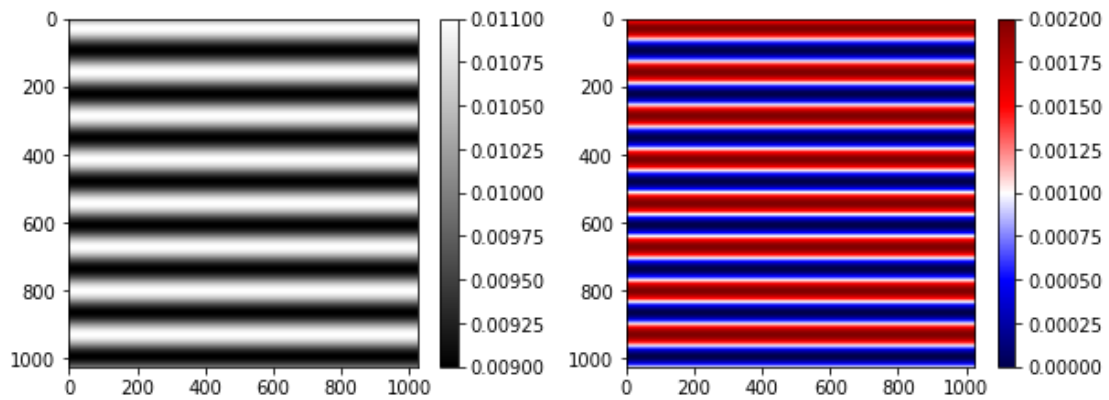


Figura 3: Los gráficos muestran una vista de la configuración inicial del sistema para el caso 1.

En el paso 36 de la simulación se obtienen los siguientes datos

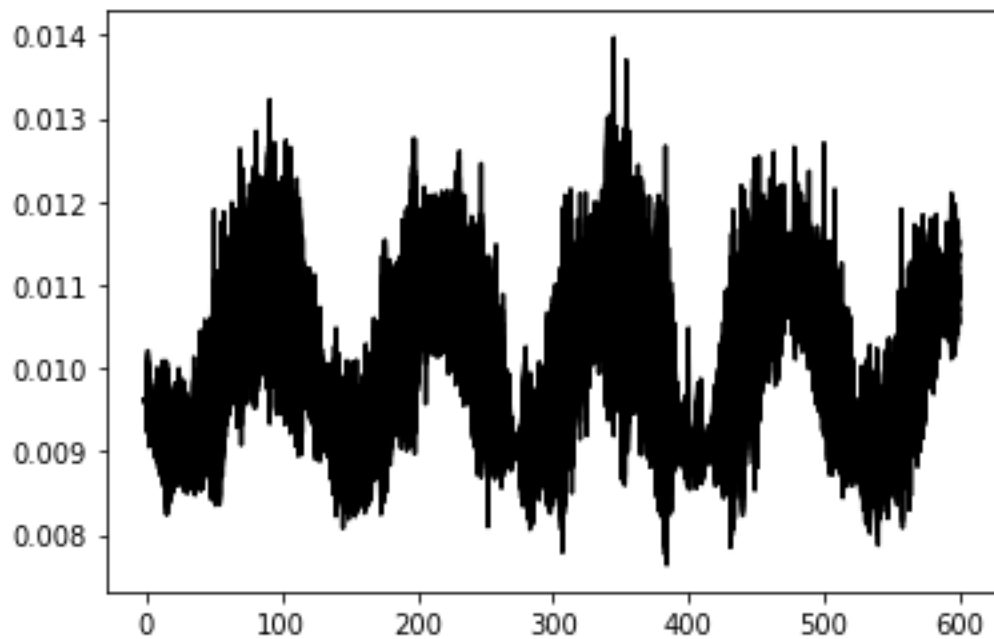


Figura 4: Gráfico de la amplitud con dominio (0,200).

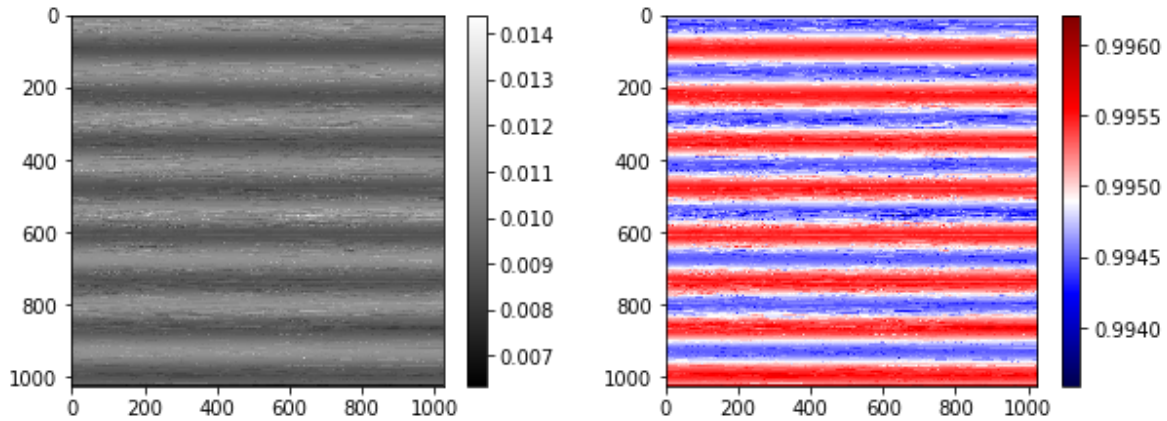


Figura 5: Gráfico de los campos s y c , poco antes de que el método numérico deje de funcionar completamente.

Finalmente, la gráfica de la amplitud de la perturbación para la concentración c en función del tiempo es la siguiente.

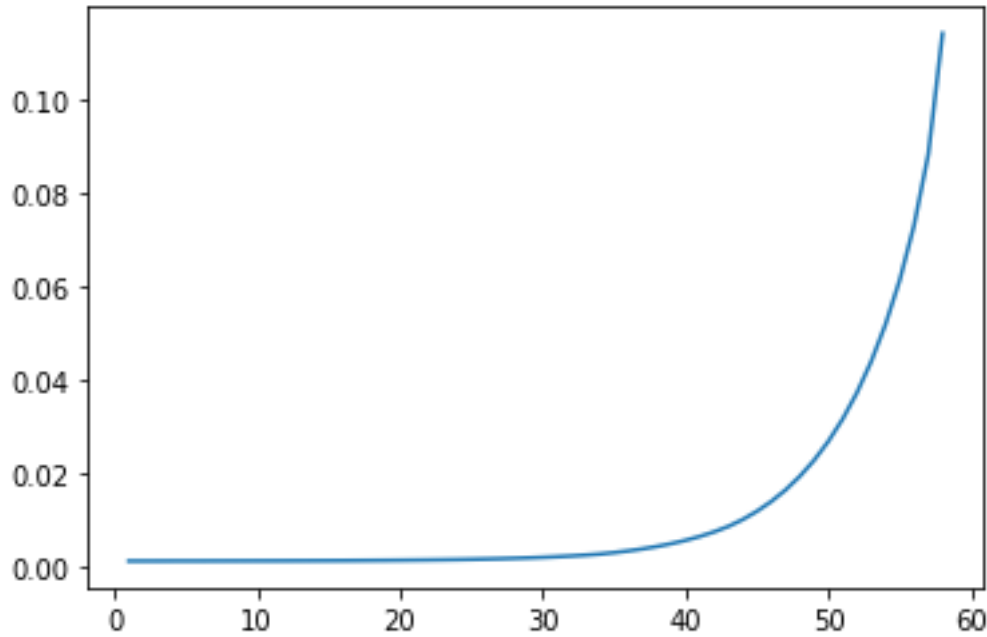


Figura 6: Las amplitudes de las perturbaciones en c crecen en el tiempo para el caso 1.

En la Figura 6 vemos como la amplitud de las perturbaciones crece exponencialmente, este comportamiento es el predicho por el análisis de estabilidad lineal, pues en estas temperaturas el término $\omega(T)$ es negativo. Esto difiere con el caso de las esferas duras en el cual hay únicamente fuerzas repulsivas y para el cual las NPS no generan estas inestabilidades.

Caso 2: Inestabilidad asociada únicamente a las NPs.

Con esta simulación, dejamos a los mesógenos por encima de la temperatura de transición de fase, esto es, utilizamos un valor positivo de r con lo cual estos se quedan en la fase isotrópica. No obstante, le asociamos una temperatura T a las nanopartículas para la cual el coeficiente ω es negativo, con lo cual seguimos esperando que el sistema sea inestable. La configuración inicial del sistema se ilustra en la Fig. 7, para el caso donde los parámetros del modelo son: $T = \frac{k_B T}{\epsilon} = 0.75$, para las NPs, el parámetro de movilidad es $R = \frac{1}{100}$, $r = 1$, $c_0 = 0.01$ y $s_0 = 0.001$.

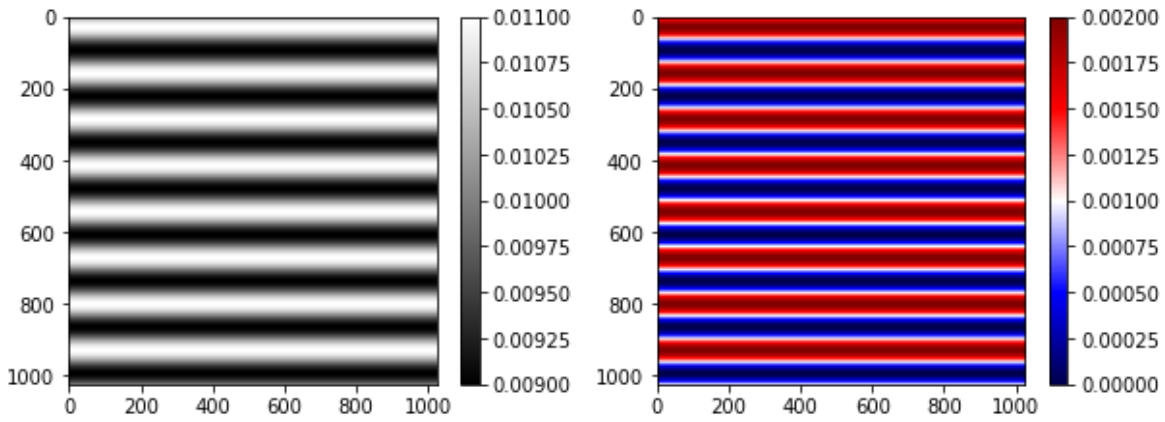


Figura 7: Configuración inicial de la simulación correspondiente al caso 2.

En el paso 32 de la simulación se obtuvieron los siguientes datos.

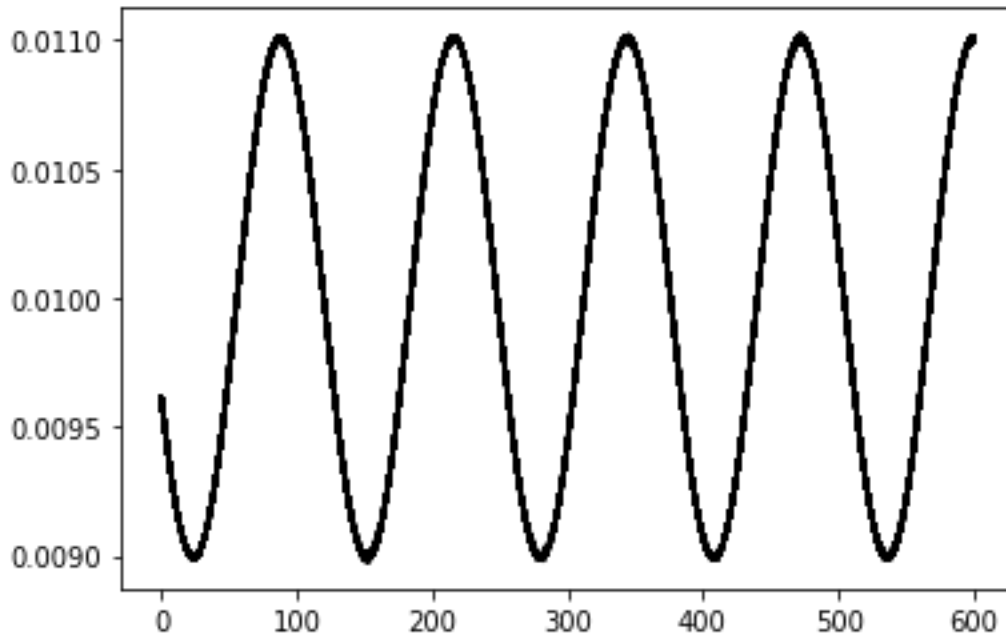


Figura 8: Amplitud en el dominio (200,800) de la caja de simulación.

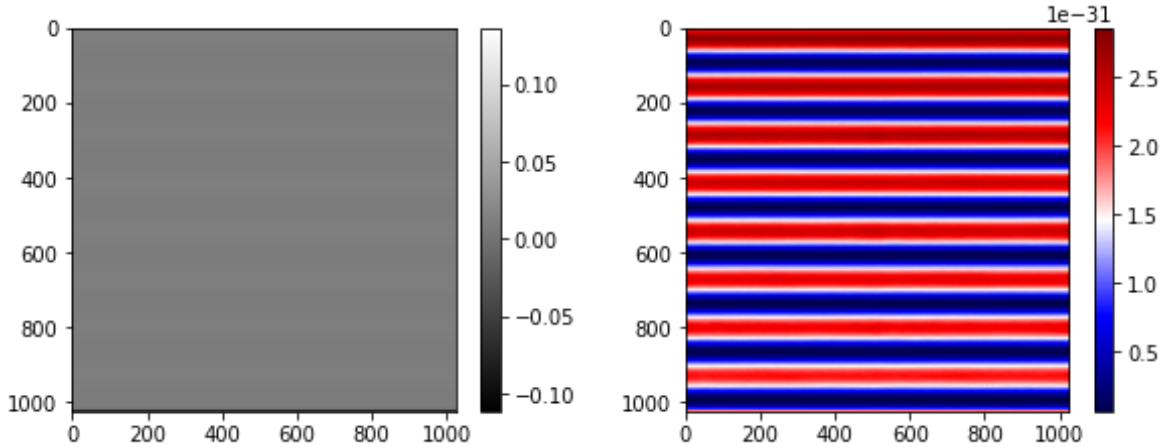


Figura 9: Gráfico de los campos s y c , poco antes de que el método numérico deje de funcionar completamente.

Obtuvimos el siguiente gráfico para la amplitud de la perturbación de la concentración c de nanopartículas en función del tiempo.

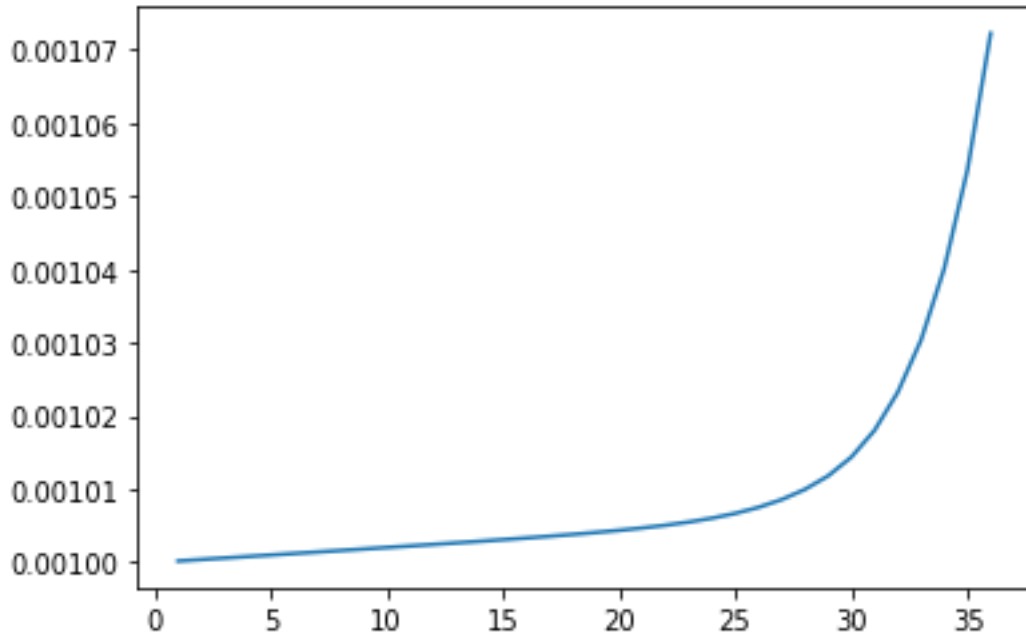


Figura 10: La amplitud de las perturbaciones en c también crece en el caso 2.

En el caso 2 las amplitudes de las perturbaciones también crecen exponencialmente. Debido a que en este caso el CL no genera inestabilidades, podemos asociar esta inestabilidad en el sistema con las nanopartículas que en estas condiciones tienen un coeficiente ω negativo. El crecimiento de las amplitudes en las perturbaciones, ocasionado por dicha inestabilidad de las NPs eventualmente es tan acelerado que el método numérico de diferencias finitas no lo puede seguir de forma adecuada y diverge.

Caso 3: Inestabilidad asociada únicamente a los mesógenos.

En este caso nos interesa simular NPs con valores positivos de ω y mesógenos con un parámetro $r = -1$. Con los parámetros con los que estamos corriendo las simulaciones correspondientes a este caso la ecuación (20) estima que nuestro número de onda crítico es $k_c = \sqrt{0.99} \approx 1$ por lo que esperamos que perturbaciones con una k menor a k_c generen inestabilidades en el sistema. Por el contrario, si el número de onda de una perturbación es mayor a k_c el análisis de estabilidad lineal predice que el sistema debería retornar al estado $s_0 = 0$ pues la amplitud de las perturbaciones debe decaer exponencialmente en el tiempo.

Perturbación con $k = 0.012 < k_c \approx 1$.

Para números de onda menores a k_c esperamos que el estado isótropo sea inestable y que la amplitud de las perturbaciones crezca rápidamente con el tiempo. Esto lo podemos observar en la siguiente simulación, cuyos parámetros de simulación son los siguientes: $T = \frac{k_B T}{\epsilon} = 4.0$, para las NPs, el parámetro de movilidad es $R = \frac{1}{10}$, $r = -1$, $c_0 = 0.01$ y $s_0 = 0.001$. La amplitud de la perturbación fue $A = 0.001$.

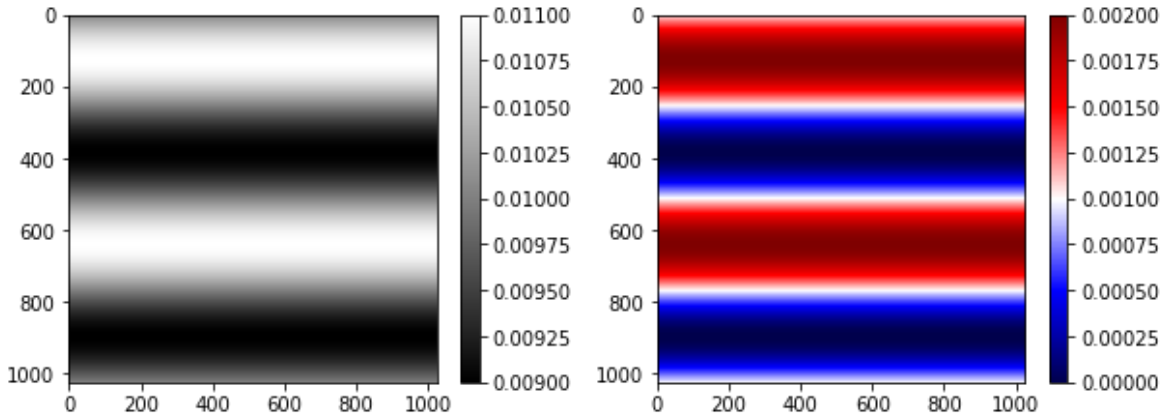


Figura 11: Configuración inicial para una longitud de onda menor a λ_c en el caso 3.

Al final de la simulación, los resultados obtenidos fueron los siguientes.

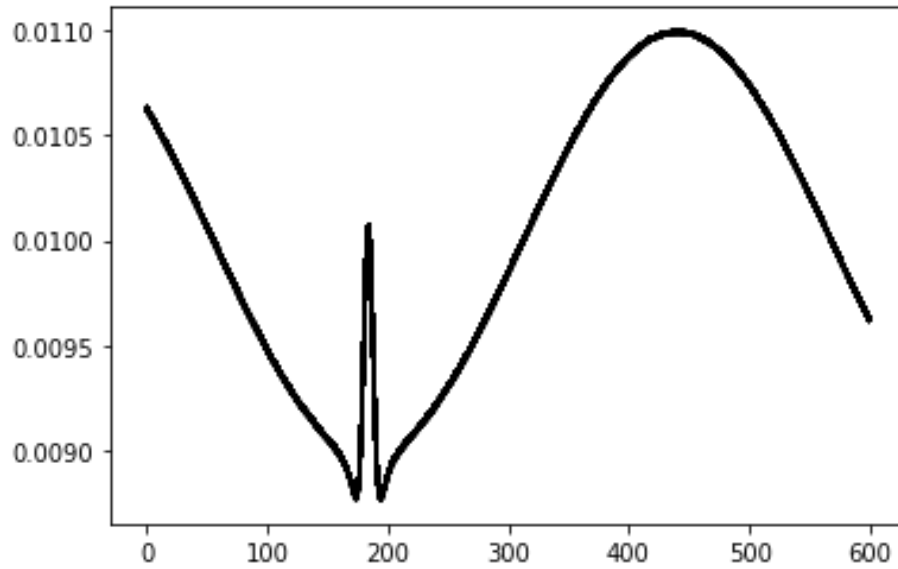


Figura 12: Amplitud en el dominio (200,800)

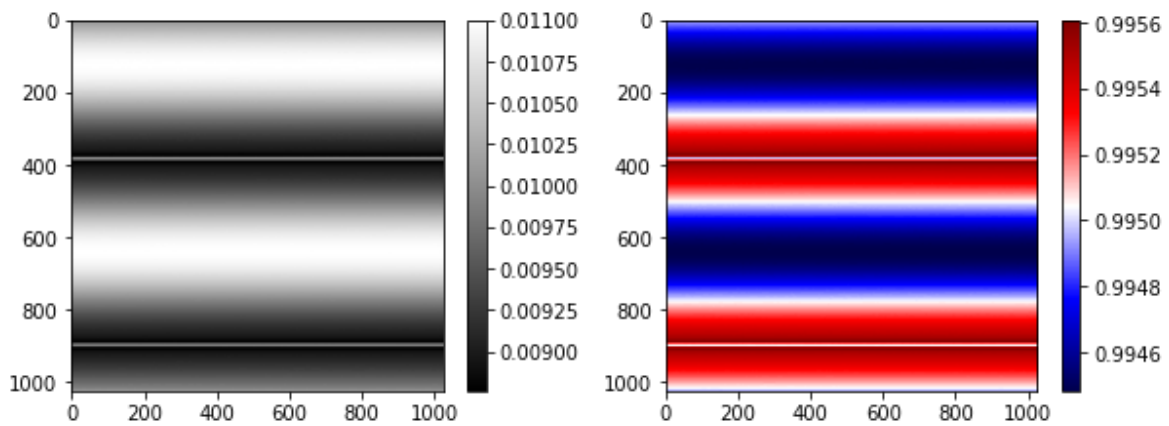


Figura 13: Configuración final de los campos s y c . Se observa que la concentración de las nanopartículas es alta en las regiones donde el cristal es menos ordenado.

El gráfico de la amplitud en función del tiempo es el siguiente.

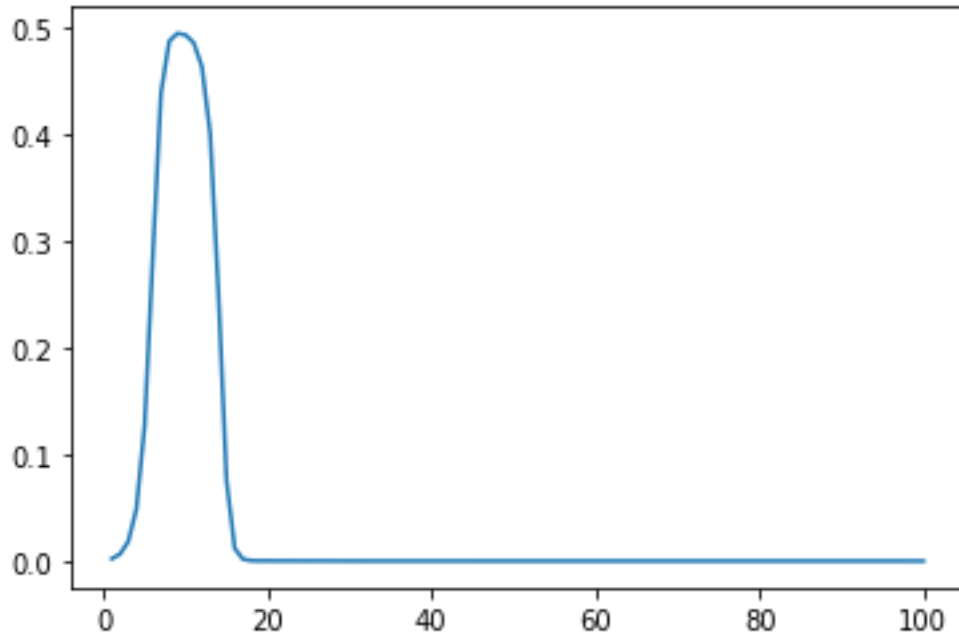


Figura 14: Amplitud de las perturbaciones en s en función del tiempo.

En la figura anterior notamos que los mesógenos son inestables si partimos de un campo inicial $s_0 \approx 0$. La amplitud la calculamos como la mitad del recorrido entre los valores mínimo y máximo de los campos, por lo que cuando el sistema alcanza el estado nemático de manera casi uniforme nuestra medida de la amplitud regresa a cero. Esta inestabilidad en el campo s se ve reflejada también en inestabilidad en el campo c unos pasos más tarde en la simulación como lo muestra la siguiente figura.

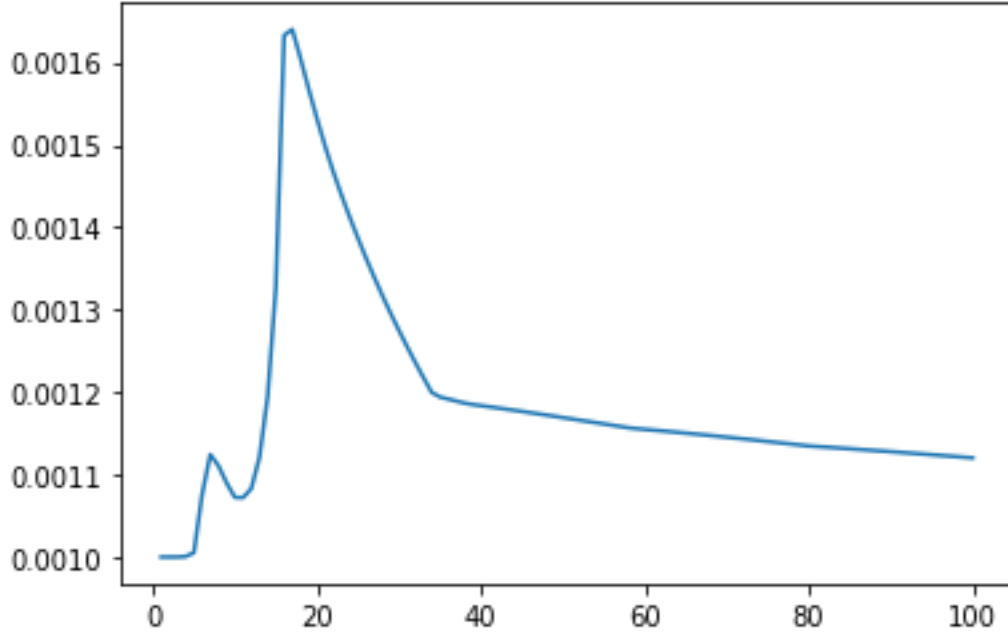


Figura 15: Gráfico de la amplitud en función del tiempo. Se observa como esta crece en un principio, pero este crecimiento es después modificado por los términos no lineales.

Como se observa en las figuras anteriores, para la amplitud de las perturbaciones en el nemático es creciente en los primeros pasos de la simulación y esto genera una posterior inestabilidad en las nanopartículas. Poco después de que los mesógenos se encuentran ordenados y estabilizados las nanopartículas llegan también a un punto de saturación no lineal y todo el sistema tiende a un nuevo estado estacionario.

Perturbación con $k = 1.571 > k_c \approx 1$.

Para números de onda mayores a k_c se esperaba obtener durante los primeros pasos de simulación perturbaciones con amplitudes decrecientes. Los parámetros de esta simulación fueron: $T = \frac{k_B T}{\epsilon} = 4.0$, para las NPs, el parámetro de movilidad es $R = \frac{1}{10}$, $r = -1$, $c_0 = 0.01$ y $s_0 = 0.001$. La amplitud de la perturbación fue $A = 0.001$.

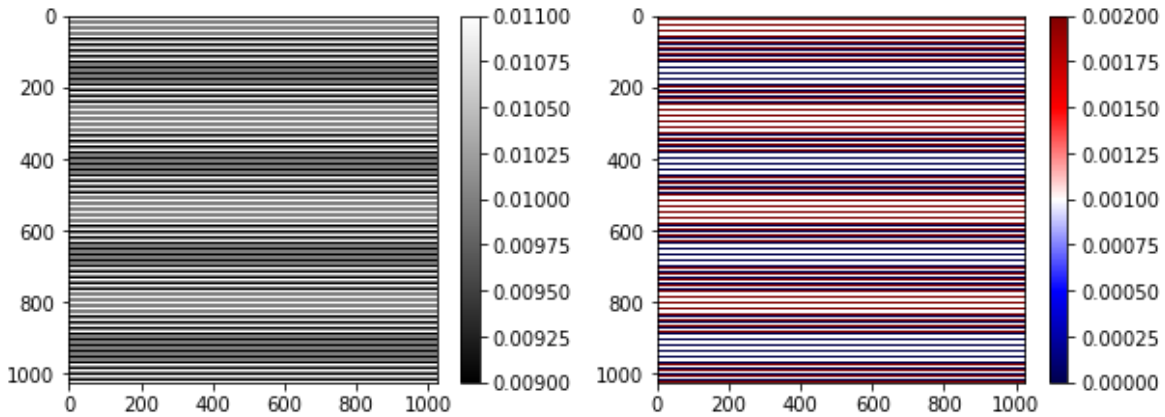


Figura 16: Configuración inicial para una perturbación con λ menor a λ_c .

Las configuraciones finales de los campos fueron los siguientes.

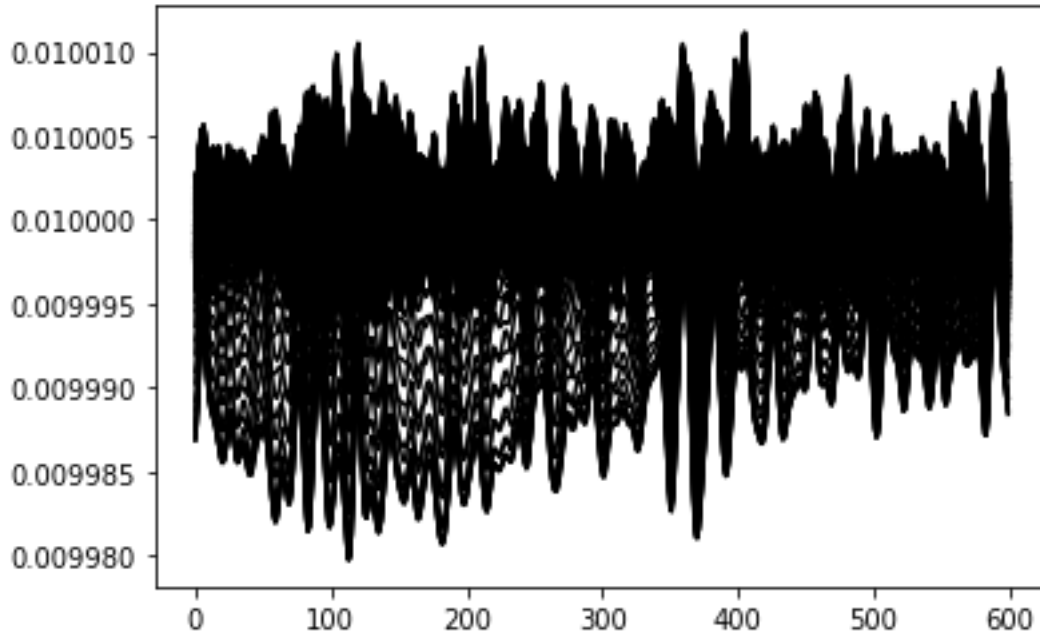


Figura 17 Disposición final del campo c para $\lambda < \lambda_c$.

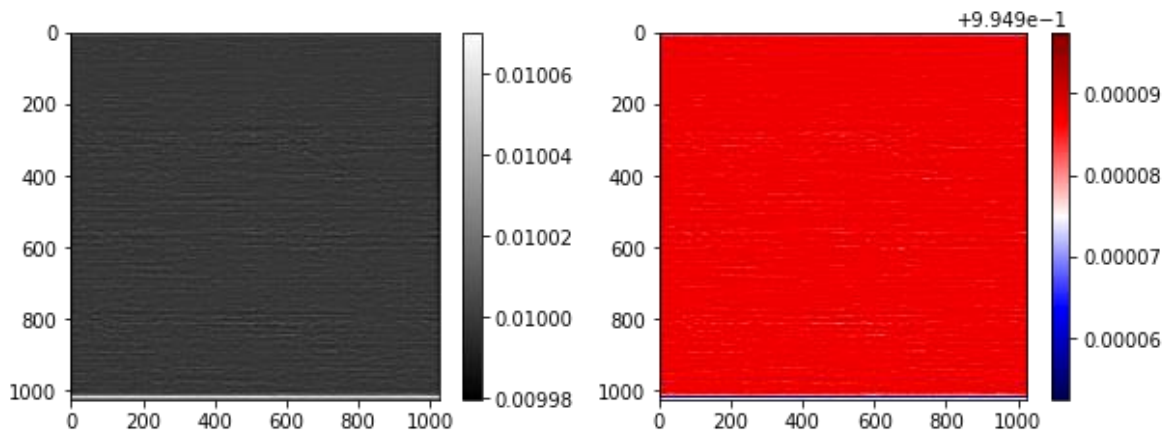


Figura 18: Configuración final de los campos c y s . Obser

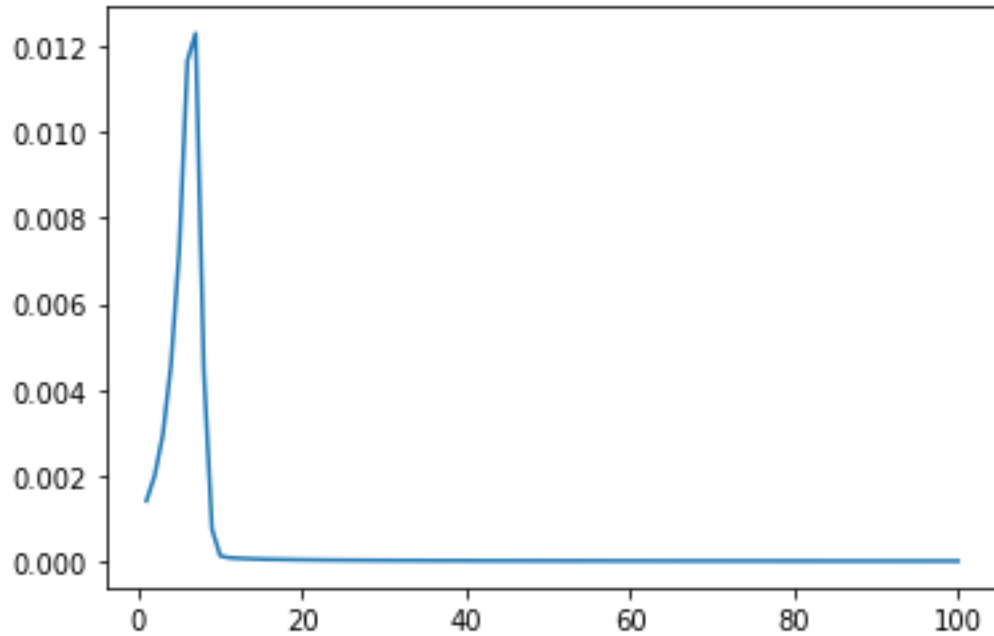


Figura 19: Amplitud para el campo s , en función del tiempo.

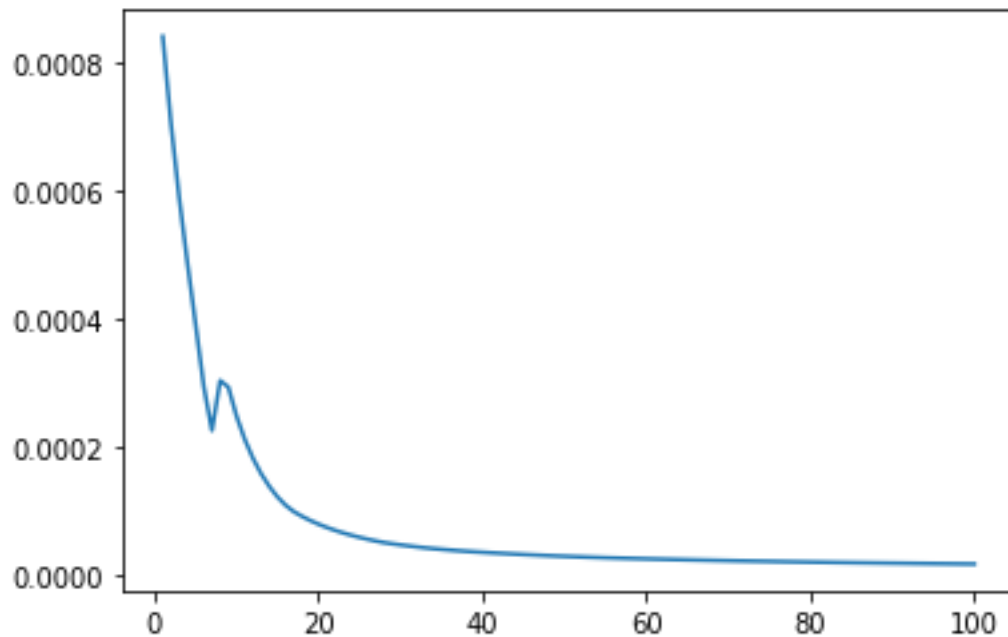


Figura 20: Amplitudes en c en función del tiempo. Inicialmente las amplitudes decaen. Después de un súbito crecimiento ocurre la saturación no lineal con lo cual decaen.

La inestabilidad causada por los mesógenos repercute también en la amplitud de las perturbaciones en el campo de concentración, al igual que sucede para las perturbaciones con longitudes de onda más larga los términos no lineales estabilizan al sistema después de que los mesógenos se han ordenado y el sistema tiende a un nuevo estado de

estacionario. Esto contradice el análisis de estabilidad lineal el cual predice que las perturbaciones en ambos campos deben decaer exponencialmente en el tiempo.

Caso 4: Estabilidad en NPs y CL.

El caso en el cual ninguno de los componentes de nuestro sistema genera inestabilidades, implica $r > 0$ y $\omega > 0$. En este caso el análisis de estabilidad lineal sugiere que las amplitudes deben decaer en el tiempo. Los datos de una simulación con estas consideraciones se muestran a continuación. Los parámetros utilizados son $T = \frac{k_B T}{\epsilon} = 4.0$, para las NPs, el parámetro de movilidad es $R = 1.0, r = 1, c_0 = 0.01$ y $s_0 = 0.001$. La amplitud de la perturbación fue $A = 0.001$.

Las configuraciones iniciales son las siguientes.

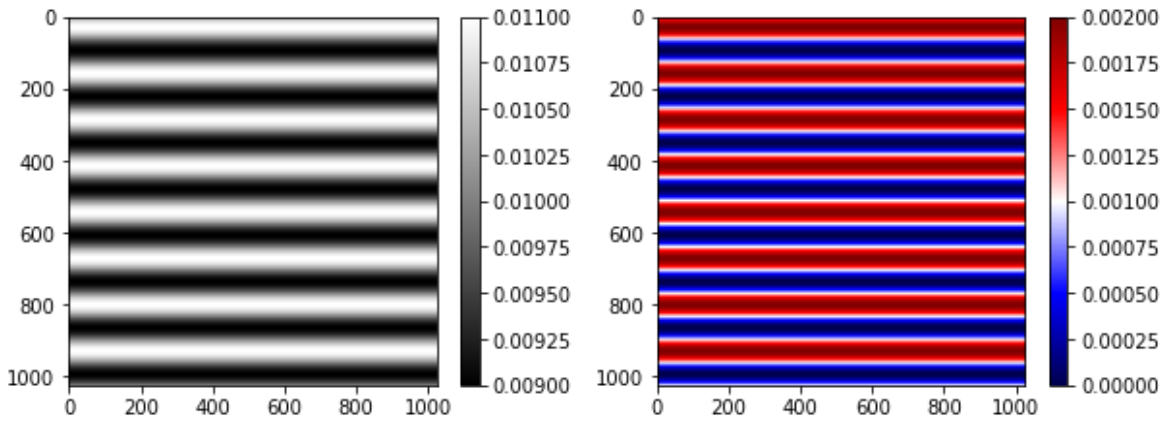


Figura 21 Campos s y c al principio de la simulación.

Al concluir la simulación los datos obtenidos fueron los siguientes.

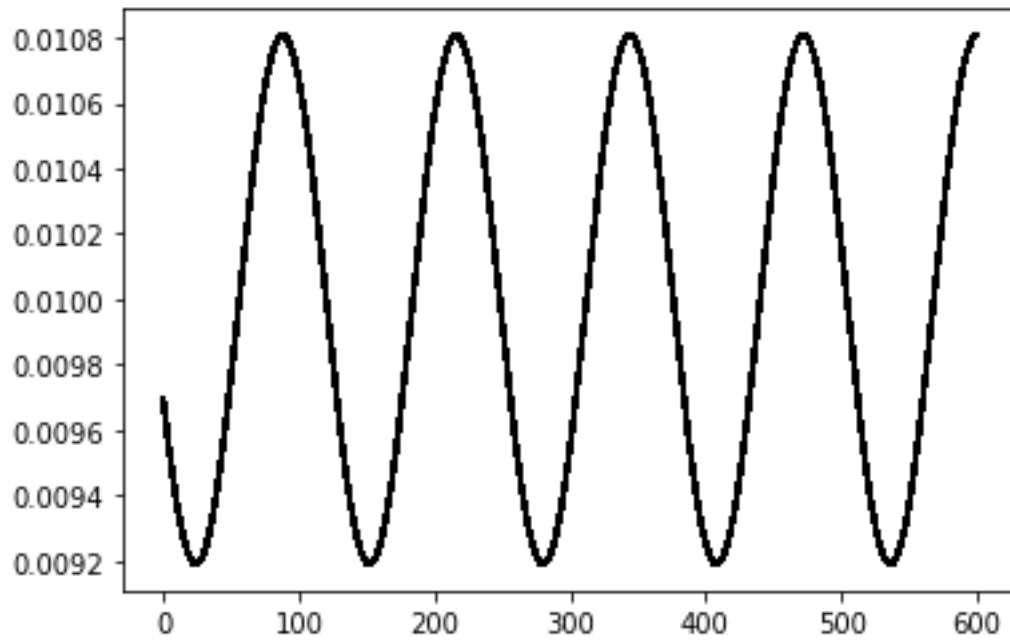


Figura 22 Amplitud al último paso de simulación

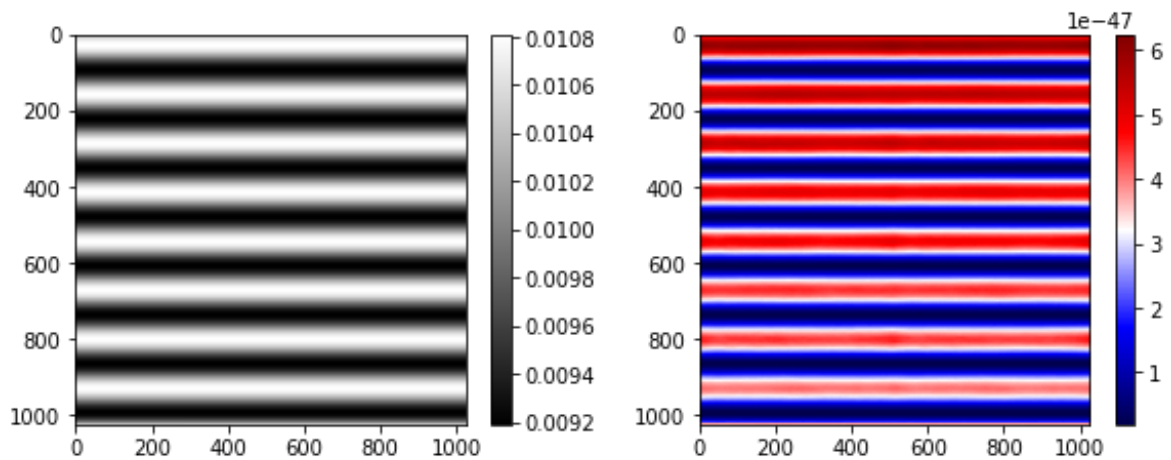


Figura 23 Configuraciones finales de los campos.

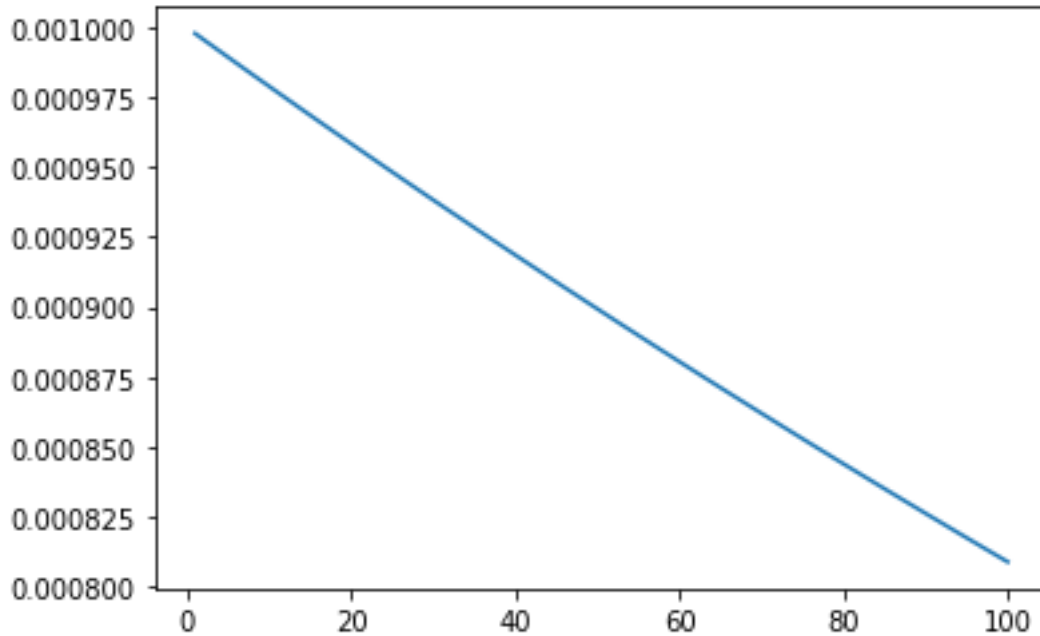


Figura 24: gráfico de la amplitud en las perturbaciones de c en función del tiempo

En este último caso notamos una vez más con el análisis de estabilidad lineal que predice que las perturbaciones deben decaer en el tiempo de forma exponencial, sin embargo, en el intervalo de tiempo simulado la relación entre la amplitud y el tiempo parece lineal (probablemente porque la simulación es muy corta).

Análisis de resultados

Los resultados desplegados en la sección anterior nos muestran como a tiempos cortos los términos lineales determinan el comportamiento del sistema pues son concordantes con lo predicho por el análisis de estabilidad lineales en los casos 1 y 2, en los cuales vemos como las amplitudes de las perturbaciones en el campo c crecen con tal rapidez que el método numérico de diferencias finitas diverge y por lo tanto el código deja de funcionar adecuadamente.

En el caso 3 vemos en los primeros pasos de la simulación las amplitudes de las perturbaciones del sistema se comportan respondiendo a la inestabilidad generada por los mesógenos, llegado este punto son los términos no lineales los que prevalecen en el campo c y en las simulaciones realizadas se presenta un incremento súbito de las amplitudes seguido por una disminución de las mismas como se muestra en la Figura 15 y la Figura 20. Este fenómeno de saturación no lineal resulta interesante y también ocurre en simulaciones en las que las NPs se modelan como esferas duras según se reporta en Segura et al. (2021). El caso de perturbaciones con $k < k_c$ es consistente con lo esperado del análisis de estabilidad lineal, no obstante, para longitudes de onda cortas, menores a la correspondiente longitud de onda crítica, encontramos que el sistema sigue siendo inestable, este comportamiento es inesperado y su explicación no es aún clara, algunas

hipótesis que se tienen apuntan a que podría deberse a la amplitud inicial de las perturbaciones, la cual podría ser demasiado grande para que sea válido el análisis lineal, o a un error en las condiciones periódicas de frontera en el código de diferencias finitas, que introduzca una discontinuidad y por tanto perturbaciones de más de una sola longitud de onda.

Por otro lado, en la Figura 12 por ejemplo, observamos la segregación de las NPs en los lugares donde el parámetro de orden del CL toma valores más bajos, rodeado por regiones donde el nemático se encuentra más ordenado. Esto es consistente con los experimentos reportados en Atzin et al. (2018) y Rodarte et al. (2015).

Conclusiones

Utilizando el método de diferencias finitas se realizaron simulaciones de un sistema de NPs y CLs para estudiar la agregación de las NPs en las regiones desordenadas de los mesógenos, para ello, modelamos las fuerzas de las NPs utilizando el potencial de LJ el cual, a diferencia del de esferas duras que ha sido estudiado anteriormente, considera fuerzas de interacción atractivas. Para estudiar el sistema utilizamos los modelos dinámicos para campos conservados y no conservados.

Observamos que el análisis de estabilidad lineal, realizado previo al presente trabajo, predice adecuadamente el comportamiento del sistema durante los primeros pasos de la simulación bajo las condiciones en las que es aplicable, después los términos no lineales juegan un papel protagónico en determinar el comportamiento del sistema y consecuentemente en la estabilización o desestabilización del sistema. Al respecto encontramos que bajo ciertas condiciones ocurre el fenómeno de saturación no lineal, con lo cual concluimos que bajo estas condiciones estudiadas en el texto como el caso 3, los términos no lineales estabilizan al sistema llevándolo a estados estacionarios que no están contemplados en el régimen lineal.

Por otra parte, encontramos concordancia entre los datos experimentales en los cuales las nanopartículas tienen a agregarse en las regiones donde los mesógenos se encuentran más cerca de la fase nemática, esto también lo pudimos observar en nuestras simulaciones.

Bibliografía

1. Atzin, N., Guzmán, O., Gutiérrez, O., Hirst, L. S., & Ghosh, S. (2018). Free-energy model for nanoparticle self-assembly by liquid crystal sorting. *Physical Review E*, 97(6). Doi:10.1103/physreve.97.062704
2. Cross, M., & Greenside, H. (2009). *Pattern formation and dynamics in nonequilibrium systems*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
3. Elder, K. R., Morin, B., Grant, M., & Desai, R. C. (1991). 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. Doi:10.1103/physrevb.44.6673
4. Hohenberg, P. C., & Halperin, B. I. (1977). Theory of dynamic critical phenomena. *Reviews of Modern Physics*, 49(3), 435-479. Doi:10.1103/revmodphys.49.435
5. Rodarte, A. L., Cao, B. H., Panesar, H., Pandolfi, R. J., Quint, M., Edwards, L., . . . Hirst, L. S. (2015). Self-assembled nanoparticle micro-shells templated by liquid crystal sorting. *Soft Matter*, 11(9), 1701-1707. doi:10.1039/c4sm02326a
6. Oswald, P., & Pieranski, P. (2005). *Nematic and cholestreric liquid crystals: Concepts and physical properties illustrated by experiments*. Boca Raton, London: CRC Press.
7. Stamatiou, O., Mirzaei, J., Feng, X., & Hegmann, T. (2012). Nanoparticles in Liquid Crystals and Liquid Crystalline Nanoparticles. In 1041543717 796908907 C. Tschierske & 1041543718 796908907 T. Bellini (Authors), *Liquid crystals materials design and self-assembly* (pp. 331-394). Berlin: Springer.
8. Stephan, S., Staubach, J., & Hasse, H. (2020). Review and comparison of equations of state for the Lennard-Jones fluid. *Fluid Phase Equilibria*, 523, 112772. Doi:10.1016/j.fluid.2020.112772
9. Segura, F., Serrato, E., Flores, J., & Guzmán, O. (under peer review). Dynamics of nanoparticle self-assembly by liquid crystal sorting in two dimensions. *Frontiers*.