

MÉTODO DE BOLTZMANN EN RED
APLICADO A FLUIDOS SIMPLES Y
CRISTALES LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Tesis para obtener el grado de Maestro en
Ciencias

José Antonio Vélez Pérez

6 de octubre de 2009

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Los cristales líquidos	4
1.2. Evolución hidrodinámica de los cristales líquidos	5
2. CONOCIMIENTOS GENERALES	8
2.1. Ecuaciones de la hidrodinámica del continuo	8
2.2. Parámetros de orden y transiciones de fase	10
2.3. Función de distribución de Boltzmann	12
3. TEORÍA DE CRISTALES LÍQUIDOS	15
3.1. Tipos de cristales líquidos	15
3.2. Parámetro de orden tensorial \mathbf{Q}	17
3.2.1. Función de distribución para la orientación	17
3.2.2. Parámetro de orden tensorial	19
3.2.3. Parámetro de orden escalar	20
3.3. Energía libre y campo molecular	21
3.3.1. Energía de bulto	21
3.3.2. Energía elástica	24
3.3.3. Energía debido a campos electromagnéticos	26
3.3.4. Energía de interacción superficial	27
3.4. Campo molecular \mathbf{H}	28
3.5. Ecuaciones de la hidrodinámica de cristales líquidos	29
3.6. Defectos topológicos	31
4. PARTE NÚMERICA	33
4.1. Método de Boltzmann en red	34
4.1.1. Modelo D3Q15	35
4.2. Modelo D3Q15 para fluidos simples	37
4.3. Flujo de Poiseuille	39
4.3.1. Parte analítica	39
4.3.2. Parte numérica	42
4.3.3. Resultados	44
4.4. Fluido simple sin fronteras	46
4.4.1. Condiciones iniciales y parámetros del sistema	47

4.4.2. Resultados	48
4.5. Método de Boltzmann en red para cristales líquidos nemáticos	50
4.5.1. Modelo D3Q15 para cristales líquidos nemáticos	51
4.6. Cristal líquido nematico sin fronteras	54
4.6.1. Parte numérica	54
4.6.2. Resultados	55
4.7. Cristal líquido nematico confinado	57
4.7.1. Condiciones iniciales	57
4.7.2. Resultados	59
4.8. Comentarios y trabajo posterior	62
5. Conclusiones	64
Bibliografía	66
Apéndice 1	68

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Un cristal líquido (CL) es un sistema que puede presentar propiedades interesantes, dependiendo de las condiciones bajo las cuales se encuentre. Por ejemplo, un CL fluye si se somete a gradientes de presión, pero además puede sufrir orientación en sus moléculas si se encuentra presente un campo electromagnético externo. Otra propiedad importante, es que la luz cuando pasa a través del sistema de CL, cambia su polarización dependiendo de la orientación local de las moléculas. Este tipo de propiedades los hace materiales importantes en aplicaciones tecnológicas como lo son las pantallas y sensores. En el campo de los sensores, los más sencillos son los de temperatura y los de concentración, sin embargo, la gente está trabajando para construir sensores que puedan detectar estructuras complejas en diferentes medios, como coloides inmersos en un medio que fluye. De ahí, la importancia de saber describir el comportamiento de un CL que fluye, sujeto a diferentes condiciones, como las fronteras o la presencia de campos externos.

El objetivo de este trabajo es describir la evolución hidrodinámica espacial y temporal de un fluido simple, y de un cristal líquido nemático (CLN) cuando la temperatura es constante. Para ello, utilizaremos el “método numérico de Boltzmann en red”. Debido a lo complicado de resolver las ecuaciones hidrodinámicas para un fluido, surge la necesidad de buscar formas alternativas para seguir la evolución de las variables de un sistema. Nosotros utilizaremos el método de Boltzmann en red, el cual puede implementarse de manera computacional y tiene la ventaja de aplicarse a sistemas en escalas mesoscópicas y microscópicas.

Dentro de las variables físicas de interés que se utilizan para describir un sistema, están la densidad $\rho(\vec{x}; t)$, la velocidad hidrodinámica $\vec{u}(\vec{x}; t)$, y cuando hablemos de fluidos más complejos, un parámetro de orden local $\phi(\vec{x}; t)$. Como ejemplo, y debido a que, en este trabajo utilizaremos un sistema de cristal líquido (CL), el parámetro de orden asociado a este sistema es el tensor de alineación \mathbf{Q} , el cual discutiremos en el capítulo tres.

Parte de la motivación general de este trabajo, es contar con los recursos necesarios para describir el comportamiento de una celda de cristal líquido. Este

tipo de sistemas ha abierto todo un campo de investigación, debido a que los sistemas de CL son muy sensibles en sus propiedades ópticas ante la presencia de impurezas, por ejemplo, si en una celda de este material, se hace incidir luz, la señal óptica de salida será diferente en las regiones donde existan impurezas, o defectos en la orientación de las moléculas dentro del sistema. En un CL, las impurezas podrían ser proteínas [23] o alguna sustancia biológica que por simplicidad puede considerarse esférica, de ahí, la importancia para caracterizar las variables que más influyen en la dinámica de tales sistemas.

El trabajo que presentaremos, hasta ahora no considera un sistema tan complejo como el de una celda de CL con coloides, sin embargo, hemos reproducido algunos flujos sencillos con muy buenos resultados. Aquí, solo presentaremos resultados para dos sistemas de prueba, uno es para un fluido simple, mientras que el otro se refiere a un sistema de cristal líquido nemático (CLN).

En resumen, este trabajo está orientado para que en un futuro, se pueda reproducir la evolución hidrodinámica de un cristal líquido nemático (CLN) confinado por dos placas paralelas en presencia de coloides. Hasta el momento, usando el método de Boltzmann en red, hemos desarrollado un programa que reproduce la hidrodinámica de algunos fluidos simples (elegidos para comprobar la validez del método), y también nos ha permitido describir la relajación hidrodinámica de un CLN, con diferentes condiciones iniciales y de frontera.

1.1. Los cristales líquidos

Diariamente convivimos con todo lo que se encuentra a nuestro alrededor, por las mañanas al despertar tomamos una ducha matutina con agua caliente, al terminar el desayuno nos cepillamos los dientes utilizando pasta dental para borrar el sabor que dejan nuestros alimentos y antes de salir de casa siempre nos aseguramos de llevar la cartera llena de dinero o al menos cogemos las monedas necesarias para tratar de sobrevivir a otro día de actividades rutinarias. Ah, pero antes de salir de casa no te olvides de llevar contigo tu celular, sino como vas a estar comunicado con los tuyos. Quien diría que todo aquello que nos rodea y nos es útil en nuestras actividades diarias, puede ser clasificado debido a las características y propiedades físicas que lo definen. Al agua y al vapor del agua caliente, los definimos como fluidos debido a que es relativamente sencillo hacerlos fluir. Las monedas que utilizamos a diario debido a su estructura fija y a que no es fácil deformarlas, las definimos como materiales sólidos. En el caso de la refrescante pasta de dientes, ¿que podemos decir acerca de ella, ya que no se comporta como un sólido normal, pero que tampoco es un líquido ordinario?, por ejemplo, si yo pongo una gotita de pasta sobre la mesa, la gotita no se desparrama; si después, a la gotita la presiono con un dedo, esta se aplastará embarrando todo lo que encuentre a su paso. A los materiales que poseen o comparten características de sólidos y fluidos ante la presencia de campos externos, se les clasifica en la rama de la “materia suave”.

Un ejemplo más particular de materia suave, es el material que conforma la pantalla de un teléfono celular moderno, aquel material que parece deformarse y

distorsionarse cuando nosotros curiosamente presionamos sobre la pantalla. Al presionar con un dedo, el material parece moverse, cuando lo quitamos, el material se regenera y se queda como si nada hubiera pasado. Este tipo de material es un fluido de cristal líquido y debe su nombre a las propiedades microscópicas del material. Antes de entrar en los detalles, explicaremos brevemente cual es la diferencia entre un sólido amorfo y un cristal.

En un sólido amorfo, las posiciones alrededor de las cuales las moléculas que lo componen vibran y sus orientaciones, son aleatorias, si de alguna manera, conociera la posición de alguna molécula y me preguntara cual es la posición de una molécula vecina, sería difícil decir donde esta. En cambio, para un sólido cristalino, la distancia entre las moléculas a lo largo de una cierta dirección, es siempre la misma. De esta manera, un cristal a parte de ser sólido, tiene asociada una nueva propiedad debido al orden en la posición de sus moléculas. En un sólido, es realmente ese “orden” quien hace la diferencia entre un sólido amorfo y un cristal.

Basándonos en lo anterior ahora podemos dar una breve explicación de lo que es un cristal líquido.

Un cristal líquido es un sistema capaz de fluir, ya sea, por gradientes de presión, esfuerzos cortantes (fuerzas superficiales), o por la presencia de campos externos (fuerzas de bulto); que además posee un parámetro de orden relacionado a la orientación preferencial local de sus moléculas y al grado de orientación.

Los parámetros de orden son variables físicas que se utilizan para obtener una descripción más completa del sistema (en cuanto a las propiedades microscópicas) y sirven para detallar las transiciones de fase.

En un CL, los parámetros de orden que se introducen son la orientación y el grado de orientación, ambos se ven afectados por las fuerzas de bulto, las fuerzas superficiales, las fuerzas intermoleculares y por las condiciones de frontera impuestas sobre el sistema. El parámetro de orden resultante debido a todas esas interacciones, esta relacionado con la estructura microscópica del material, y dependiendo del valor que toma, se clasifica a los cristales líquidos. De entre las formas más comunes, que representan a las moléculas de CL, están: la elipsoidal, la discótica y cilíndrica, entre otras más complejas. Nosotros, cuando se trate de CL, consideraremos que las moléculas tienen forma cilíndrica, y la teoría relacionada a ellas será discutida en el capítulo 3.

1.2. Evolución hidrodinámica de los cristales líquidos

Las principales aplicaciones de los sistemas de cristal líquido son ópticas. Por su morfología, estos materiales, tienen asociados más de un índice de refracción, que depende de la anisotropía en su estructura interna [4, 8]. En dispositivos tecnológicos, podemos encontrar pantallas hechas de cristal líquido, sensores ópticos, sensores para medir concentraciones [23], entre otras. En estos sistemas, el cristal líquido del cual están compuestos, se encuentra confinado en una cierta

región, limitado por fronteras sólidas. Supongamos que el cristal líquido antes confinado, ahora tuviera la capacidad de fluir macroscópicamente; esto es, que si inicialmente una gota de cristal líquido se encontraba en alguna región del espacio, después de cierto tiempo, ésta estará ubicada en una región distante; la pregunta es: ¿que sucede con la estructura interna del sistema debido a que el material esta fluyendo?.

La idea principal, al usar el método de Boltzmann en red para simular la evolución de un CL, es determinar, que factores afectan de manera predominante la estructura interna del cristal líquido, ya que es ésta, a través de la alineación de sus moléculas, quien define en que tipo de fase o estado se encuentra el sistema (fase isotrópica ó nemática, fase isotrópica ó quiral). La fase o el estado local del sistema, determina la respuesta óptica del material.

En los siguientes capítulos, discutiremos la teoría que usaremos para implementar y comprobar los resultados que se obtienen, al usar el método de Boltzmann en red, cuando describimos la evolución de un fluido simple y de un CLN.

En el capítulo dos, presentamos las ecuaciones de hidrodinámica para un fluido simple a través de las variables del sistema (ρ y \vec{u}), después introducimos el concepto de parámetro de orden como una nueva variable física del sistema y discutimos sus consecuencias. Por ultimo, presentamos la ecuación de Boltzmann como un enfoque alternativo, que permite calcular las variables del sistema a través de funciones de distribución de partículas. Esta parte de la teoría será importante en el capítulo cuatro, cuando implementemos el método de Boltzmann en red, ya que el método, se construye a través de la discretización de las funciones de distribución.

En el capítulo tres, empezamos describiendo como se clasifica a los sistemas de cristal líquido debido a su parámetro de orden. Después, definimos al parámetro de orden de una manera formal, y discutimos las consecuencias de su existencia en el sistema a través de la energía libre. Cuando se comparen los resultados numéricos con la teoría en el capítulo 4, haremos uso del caso particular de la energía libre de bulto. También introducimos el concepto de campo molecular, relacionándolo con el parámetro de orden tensorial a través de una ecuación dinámica. Al campo molecular se le identifica como el agente que causa los cambios en el parámetro de orden cuando el sistema trata de minimizar su energía; y aparece en la ecuación de momentum por medio del tensor de los esfuerzos. En ese mismo capítulo finalizamos con el concepto de defectos, tema importante debido a que la existencia de un defecto rompe con las simetrías del sistema al presentarse como cambios bruscos en la orientación de las moléculas.

El método de Boltzmann en red para un fluido simple y para un sistema de CLN, se discuten en el capítulo cuatro, y es justo ahí, donde presentamos la forma en que se construye. Como adelanto, los sistemas que reproduciremos son: 1) un flujo de Poiseuille con condiciones iniciales constantes para fluido simple, 2) un fluido simple sin fronteras, donde al inicio se le perturba mediante una onda, 3) un sistema de cristal líquido nemático sin fronteras con condiciones iniciales inhomogéneas, y por último 4) un flujo de Poiseuille para CLN. Los

resultados y su comparación con la teoría se discuten en ese mismo capítulo (para algunos casos).

Finalmente concluimos este trabajo en el capítulo cinco, discutiendo los resultados generales y presentando las perspectivas a futuro.

Capítulo 2

CONOCIMIENTOS GENERALES

En este capítulo presentamos los distintos enfoques para describir la dinámica del continuo. Empezamos discutiendo las ecuaciones de hidrodinámica de continuo, después introducimos el concepto de parámetro de orden, dando una breve explicación de sus implicaciones en sistemas continuos, y por último planteamos el enfoque de la función de distribución de Boltzmann como una forma alternativa para encontrar las variables de un sistema continuo.

2.1. Ecuaciones de la hidrodinámica del continuo

Las ecuaciones de la hidrodinámica de fluidos se obtienen suponiendo que la longitud característica del sistema L (una longitud representativa del sistema) es mayor que la distancia intermolecular, donde el objetivo es obtener las variables locales del sistema, como son: densidad de masa $\rho(\vec{r}; t)$, velocidad $\vec{u}(\vec{r}; t)$, momentum $\vec{m}(\vec{r}; t)$, densidad de energía $e(\vec{r}; t)$, etc.

La primera ecuación se refiere a la conservación de masa y en ausencia de fuentes o sumideros, dice que los cambios de la densidad en el tiempo dependen de como cambia el flujo de masa $\vec{j}(\rho\vec{u})$ en el espacio. Esta ecuación está dada como [10]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (2.1)$$

donde ρ y \vec{u} son la densidad y velocidad hidrodinámica locales.

La segunda ecuación se refiere al balance de momentum, y toma en cuenta todas las fuerzas presentes, de volumen (o bulto) y superficiales; el caso más general de esta ecuación es [10]:

$$\rho \frac{Du_\alpha}{Dt} = \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} + \rho g_\alpha \quad (2.2)$$

donde $\frac{D}{Dt}$ representa la derivada temporal total, y en lo sucesivo será utilizada como $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla)$, g_α es la componente α del campo de fuerza \vec{g} (fuerza por unidad de volumen), y $T_{\alpha\beta}$ es el tensor de esfuerzos, donde los índices griegos repetidos significan suma de las componentes (coordenadas).

Las fuerzas de volumen debidas a campos externos son fuerzas de largo alcance. Las fuerzas superficiales son fuerzas de corto alcance que tienen un origen molecular, y actúan cuando un elemento de fluido entra en contacto con sus alrededores sobre una pequeña capa cercana a la frontera de otro elemento. Así la fuerza superficial total que actúa sobre el elemento es determinada por su área superficial. Si δA es el elemento de área y $\vec{F}(\vec{n}, \vec{r})$ es la fuerza total sobre ella, donde \vec{n} es la normal a δA , entonces la fuerza por unidad de área o el esfuerzo en la posición \vec{r} está definido como [10]:

$$\vec{t} = \lim_{\delta A \rightarrow \infty} \frac{\vec{F}(\vec{n}, \vec{r})}{\delta A}, \quad (2.3)$$

a la componente de \vec{t} tangencial a la superficie se le llama esfuerzo cortante. De esta manera se construye un tensor de esfuerzos de nueve componentes T , donde T_{ij} es el esfuerzo que actúa en la dirección del eje i (con $i = x, y$ ó z) a lo largo de la superficie con normal en la dirección del eje j (con $j = x, y$ ó z).

En el caso de fluidos Newtonianos y flujos incompresibles el tensor de los esfuerzos se puede escribir como [10]:

$$T_{ij} = -p\delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.4)$$

donde p es la presión, μ es la viscosidad dinámica cortante, δ_{ij} es la delta de Kronecker, que en lo sucesivo será utilizada como tal. Dependiendo del tipo de consideraciones que uno hace sobre el sistema, se pueden obtener los distintos regímenes conocidos. Por ejemplo, para el caso en el que no hay viscosidad, se obtiene el régimen de Euler:

$$\rho \frac{D\vec{u}}{Dt} = -\nabla p + \rho \vec{g} \quad (2.5)$$

y cuando se toma en cuenta el efecto de la viscosidad, con $\nabla \cdot \vec{u} = 0$ (caso incompresible), se obtiene el régimen de Navier-Stokes:

$$\frac{D\vec{u}}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{u} \quad (2.6)$$

donde $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ es la llamada viscosidad cinemática.

Cuando en el sistema de interés se considera la estructura de las partículas, las ecuaciones de hidrodinámica se ven afectadas. La ecuación de conservación de masa queda igual, pero la ecuación de balance de momentum debe incluir el efecto de la estructura de las moléculas. Para el caso de cristales líquidos (asunto que nos compete), en la ecuación de balance de momentum, el tensor de esfuerzos deja de ser simétrico como lo es en un fluido simple. Este caso lo

discutiremos en el capítulo 3, después de que hallamos discutido el concepto de parámetro de orden y algunas ideas sobre CL.

Debido a que trabajaremos con sistemas a temperatura constante, no nos preocuparemos por efectos disipativos por calor y no presentamos la ecuación de balance para la energía.

En la siguiente sección, discutiremos el concepto de parámetro de orden, y las consecuencias que tiene sobre un sistema.

2.2. Parámetros de orden y transiciones de fase

Los parámetros de orden son cantidades físicas que se introducen para obtener una descripción más detallada de un sistema. Los parámetros de orden indican en que grado se encuentra una propiedad del sistema, por lo general toman el valor de cero cuando la propiedad es nula y tienen un valor finito cuando la propiedad se hace presente. Los parámetros de orden sirven para determinar en que estado se encuentra el sistema, y también están relacionados con el fenómeno de transiciones de fase.

Algunos ejemplos de sistemas con parámetro de orden, son: 1) sistemas ferromagnéticos, donde el parámetro de orden es el vector de magnetización local $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, que toma el valor cero cuando la orientación de los espines es completamente aleatoria, y distinta de cero, cuando los espines en promedio, se alinean con el campo magnético externo aplicado al sistema, 2) mezclas de dos especies, en este tipo de sistemas el parámetro de orden es la concentración ϕ de alguna de las especies, si $\phi = 0$ no existe la especie en cuestión, y si $\phi = 1$ solo se encuentra ella.

Como ultimo ejemplo de parámetros de orden, mencionamos el caso de los CL. Para definir las distintas fases de un CL nemático se utiliza el parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} , del cual se puede obtener la orientación promedio en la cual están alineadas las moléculas \vec{n} (parámetro de orden vectorial) y también indica en que grado "S" están alineadas las moléculas localmente (parámetro de orden escalar). A diferencia de los sistemas ferromagnéticos en los cuales basta un parámetro de orden vectorial, en un CL es necesario un parámetro tensorial para poder describir las simetrías del sistema. Las implicaciones que trae la presencia del parámetro de orden \mathbf{Q} las discutiremos en detalle en el siguiente capítulo, para el caso de cristales líquidos nemáticos.

La existencia de un parámetro de orden ϕ implica una dependencia de la energía como función de él, la cual dependerá de si el parámetro de orden es homogéneo o inhomogéneo. Esta dependencia entre la energía y el parámetro de orden es de suma importancia, ya que la energía libre está relacionada con el concepto de transiciones de fase. En las transiciones de fase tenemos a los sistemas que cambian de fase cuando cambiamos la temperatura, conocidos como "termotrópicos", o a los sistemas en solución que cambia de fase cuando se cambia la concentración de uno de los componentes, conocidos como liotrópicos [19]. Para CLN solo trabajaremos con sistemas termotrópicos.

Para describir la transición de una fase a otra, utilizaremos la energía libre de Helmholtz F , que por termodinámica sabemos que se define como:

$$F = E - TS \quad (2.7)$$

donde E es la energía interna del sistema, T su temperatura y S la entropía. La energía libre depende implícitamente del volumen V a través del volumen y del número de partículas N , esto es $F = F(T, V, N)$. Para el caso en que V y N son fijos, se estudia solo la dependencia en T .

Cuando se introduce el concepto de parámetro de orden, F sigue conservando su dependencia en T , mientras que la energía interna y la entropía deben ser funciones del parámetro de orden y de la temperatura. Como ejemplo de la dependencia de la energía libre como función del parámetro de orden constante, veamos el caso de la teoría de Bragg-Williams para el modelo de Ising. En este sistema de espines, un espín solo puede apuntar en dos direcciones, hacia arriba o hacia abajo, aquí el parámetro de orden es el promedio de los espines σ , $m = \langle \sigma \rangle$, y la energía libre $F(T, m)$ para m 's pequeñas toma la forma [3]:

$$F = \frac{1}{2} (T - T_c) m^2 + \frac{1}{12} T m^4 - T \ln 2 \quad (2.8)$$

donde T_c es la temperatura crítica, temperatura a la cual la energía libre presenta dos mínimos (de igual valor) para $m \neq 0$.

En el caso en que el parámetro de orden es inhomogéneo, la energía libre puede expresarse utilizando la teoría de Landau, la cual considera que el parámetro de orden es pequeño cerca de la temperatura crítica, y por tanto la energía libre puede desarrollarse en serie como función del parámetro de orden, exigiendo que sea invariante bajo las transformaciones de grupo asociadas a la fase desordenada (invariancia espacial, rotacional, reflexiones, etc.). En esta teoría la energía libre se expresa en términos de una densidad de energía local $f(T, \phi(\mathbf{x}))$, más un término adicional que se refiere al costo en energía por desviaciones en la uniformidad espacial $(\nabla \phi(\mathbf{x}))^2$ [19]:

$$F = \int \left\{ f(T, \phi(\mathbf{x})) + \frac{1}{2} c (\nabla \phi(\mathbf{x}))^2 \right\} d\mathbf{x} \quad (2.9)$$

donde $\phi(\mathbf{x})$ es el parámetro de orden local.

Anteriormente discutimos el efecto del parámetro de orden en la energía libre, ahora veremos como la energía lleva a transiciones de fase debidas al parámetro de orden. Como ejemplo, presentamos el caso de una mezcla de dos componentes mezcladas, cuyas fracciones de concentración son ϕ_1 y ϕ_2 respectivamente, la energía libre de mezclado $F_{mezclado}$, en unidades de $k_B T$, toma la forma [19]:

$$\frac{F_{mezclado}}{k_B T} = \phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (2.10)$$

donde χ representa la intensidad de la energía de interacción entre los componentes, y esta dada en unidades de $k_B T$. $F_{mezclado}$ se puede poner en términos

de una sola variable utilizando el hecho de que $\phi_1 + \phi_2 = 1$ (condición de incompresibilidad). El parámetro χ depende de la temperatura T ; al graficar la energía libre como función de la concentración ϕ , para distintos valores de T , se observa que para una cierta temperatura, la energía libre posee dos mínimos. Esto implica que la mezcla se separa en dos fases con distinto parámetro de orden (concentración). Esto es, para dos distintos valores del parámetro de orden, la energía libre tiene dos mínimos, lo cual significa que hay dos distintos estados estables del sistema. En el caso de CLN, cuando se considera el parámetro de orden constante se encuentran dos mínimos en la energía libre para distintos valores del parámetro de orden, caso que discutiremos en el siguiente capítulo.

Hasta ahora hemos discutido el efecto de los parámetros de orden sobre un sistema a través de la energía libre. Pero, cuando se incluye la hidrodinámica del sistema, no es sencillo obtener las variables de un fluido incluyendo su parámetro de orden. En la siguiente sección introducimos el enfoque de la ecuación de Boltzmann, el cual será utilizado en el capítulo 4 cuando encontremos de forma numérica las funciones de distribución asociadas a un sistema de CLN.

2.3. Función de distribución de Boltzmann

A diferencia de la dinámica de continuo, el enfoque de Boltzmann utiliza la hipótesis de que el sistema se compone de partículas que interactúan y que pueden o no, tener estructura.

La función de distribución de Boltzmann $f(\vec{x}, \vec{p}; t)$ es una función de probabilidad y nos permite calcular el número de moléculas $\Delta n = f \Delta \vec{x} \Delta \vec{p}$ alrededor del intervalo $\Delta \vec{x}$ con momentum $\Delta \vec{p}$ al tiempo t . En 1872, Ludwig Boltzmann fue capaz de obtener una ecuación que describe la evolución de f en términos de las interacciones microscópicas, conocida como ecuación de Boltzmann, dada como [9]:

$$\frac{Df(\vec{x}, \vec{p}; t)}{Dt} = (\partial_t + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \partial_{\vec{x}} + \vec{F} \cdot \partial_{\vec{p}})f(\vec{x}, \vec{p}; t) = C_{12} \quad (2.11)$$

donde \vec{F} es la fuerza sobre las moléculas debido a un campo de fuerza externo, y C_{12} representa el efecto debido a las colisiones intermoleculares que tienen lugar cuando una partícula entra en la trayectoria de otra en movimiento, conocido como el operador de colisión.

La función de distribución $f(\vec{x}, \vec{p}; t)$ se refiere a una sola partícula, y para calcular el operador de colisión C_{12} se necesita conocer la función de distribución de dos partículas $f_{12}(\vec{x}_1, \vec{p}_1; \vec{x}_2, \vec{p}_2; t)$, esta expresa la probabilidad de que al tiempo t , una molécula se encuentre alrededor de la posición \vec{x}_1 con momentum \vec{p}_1 y otra se encuentre alrededor de \vec{x}_2 con momentum \vec{p}_2 . Para obtener f_{12} se necesita conocer a la función de tres moléculas f_{123} y así sucesivamente. Por tanto, no es fácil resolver la ecuación de Boltzmann (ecuación 2.11) [25]. La manera en que la ecuación de Boltzmann se vuelve una ecuación cerrada es haciendo algunas suposiciones acerca del sistema. El caso más sencillo es suponer que el sistema se conforma de un gas diluido de moléculas sin estructura que

interactúan bajo un potencial de corto alcance de dos cuerpos; de esta manera, se puede considerar que solo hay colisiones binarias (solo hay dos partículas en un choque), donde las moléculas pasan el mayor tiempo recorriendo trayectorias libres, sin enterarse de la existencia de las otras partículas solo justo antes de colisionar.

Bajo esta suposición el término de colisión se divide en dos componentes, una de ganancia y otra de perdida:

$$C_{12} = \int (f_{1'2'} - f_{12}) g \sigma (g, \Omega) d\Omega dp_2 \quad (2.12)$$

donde la $f_{1'2'}$ se refiere a la función después de la colisión, g representa la velocidad relativa entre moléculas $\vec{g} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$, σ es la sección transversal diferencial que depende de la forma geométrica de las moléculas (y expresa el numero de moléculas con velocidad relativa \vec{g} alrededor del ángulo sólido $\vec{\Omega}$) y \vec{p}_2 es la coordenada de momentum.

Boltzmann asumió que $f_{12} = f_1 f_2$, esto equivale a decir que no hay correlación entre las moléculas que entran en la colisión. Esta condición es conocida como "condición de caos molecular" y se aplica a gases diluidos con interacciones de corto alcance.

Cuando un sistema alcanza el equilibrio, el operador de colisión se anula:

$$C(f^e, f^e) = 0 \quad (2.13)$$

esto significa que existe un balance entre el término de ganancia y el término de perdida.

Una de las cualidades que tiene f , es que si ésta se conoce, entonces se pueden conocer todas las variables macroscópicas locales del sistema, como son densidad de masa ρ , momentum \vec{p} , tensor de flujo de momentum Π , entre otros; los tres primeros pueden calcularse como:

$$\rho = m \int f d\vec{v} \quad (2.14)$$

$$\rho \vec{u} = m \int f \vec{v} d\vec{v} \quad (2.15)$$

$$\Pi_{\alpha\beta} = m \int f v_\alpha v_\beta d\vec{v} \quad (2.16)$$

donde α y β representan las componentes del tensor Π .

Aunque de f se puede obtener toda la información importante del sistema, no es sencillo calcularla. Resolver la ecuación de Boltzmann, debido a la forma del operador de colisión, en general significa resolver una ecuación integro-diferencial. Se han propuesto distintas formas para el operador de colisión, entre ellas esta el operador de colisión de Bhatnagar-Groos-Krook C_{BGK} , el cual supone que después de un intervalo de tiempo dt , el efecto de las colisiones en las moléculas hace que la función f se acerque a su función de distribución de

equilibrio f^e . Esto es, que localmente el sistema llega a su equilibrio, y que para ello, el tiempo que le toma es τ (tiempo de relajación) [9].

En realidad τ depende de f , pero en el caso de un solo valor de relajación (o en la aproximación de un tiempo de relajación), τ se toma como constante; físicamente, esto significa que cada punto del espacio tiene asociado el mismo tiempo de relajación.

La forma del operador BGK C_{BGK} es [9]:

$$C_{BGK}(f) = -\frac{f - f^e}{\tau} \quad (2.17)$$

donde f y f^e están obligadas a reproducir las variables macroscópicas locales ρ , \bar{p} y $\mathbf{\Pi}$ a través de sus momentos.

La forma cerrada de la ecuación de Boltzmann a través del operador BGK es de suma importancia, debido a que nos permite obtener información útil del sistema [9]. Sin embargo, nosotros nos quedamos a este nivel ya que es suficiente para desarrollar el método de Boltzmann en red en el capítulo 4, donde estas ideas nos sirven cuando pasamos de un sistema continuo a uno discreto.

En resumen, en este capítulo empezamos describiendo el enfoque de las ecuaciones de hidrodinámica para encontrar las variables del sistema, después introducimos el concepto de parámetro de orden como una nueva variable, útil para obtener una descripción más detallada de un sistema y discutimos las implicaciones que tiene sobre el sistema. Finalmente, analizamos el enfoque de Boltzmann como otra alternativa para encontrar las variables del sistema.

En el capítulo siguiente, discutiremos la teoría formal de los CL a través del parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} , la cual usaremos en el capítulo 4 cuando apliquemos el método de Boltzmann en red.

Capítulo 3

TEORÍA DE CRISTALES LÍQUIDOS

En este capítulo presentamos la teoría básica para cristales líquidos nemáticos. Primero damos una introducción a los distintos tipos de cristal líquido que existen. Después, introducimos al parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} , discutimos sus propiedades e implicaciones sobre la energía libre, el campo molecular y las ecuaciones de hidrodinámica para cristales líquidos nemáticos; y por último, discutimos brevemente el tema de defectos topológicos.

3.1. Tipos de cristales líquidos

A los componentes capaces de formar cristales líquidos se les conoce como mesógenos. El comportamiento mesomórfico se encuentra en compuestos donde la forma de las moléculas es importante. En el caso de CL, nos concentraremos en moléculas alargadas, que en la mayoría de los casos, consisten de compuestos aromáticos conjugados [16].

Un cristal líquido puede fluir como un fluido, y presentar orden orientacional y posicional en sus moléculas. Una manera de cuantificar el tipo de orden es por medio de parámetros de orden, tales como el director $\hat{n}(\vec{x})$, y el parámetro de orden escalar $S(\vec{x})$, los cuales se relacionan con el tensor de alineación, el cual discutiremos en la siguiente sección.

El director $\hat{n}(\vec{x})$ es una dirección asociada con la orientación promedio de todas las moléculas del cristal líquido, alrededor de la posición \vec{x} . A diferencia de un fluido simple, una fase de cristal líquido es anisotrópica por que posee una dirección privilegiada, el director.

El parámetro de orden escalar $S(\vec{x})$, mide el grado de orden orientacional local, presente en el sistema. Se define como un promedio, a través del ángulo de desviación de cada molécula respecto al director $\hat{n}(\vec{x})$, y esta dado como:

$$S = \left\langle \frac{3\cos^2(\theta) - 1}{2} \right\rangle \quad (3.1)$$

donde $\langle \rangle$ representan el promedio sobre el ángulo sólido. De esta manera, cuando todas las moléculas están alineadas (paralelas al director, en promedio) $S = 1$, y si las moléculas tienen orientaciones aleatorias $S = 0$.

Todos los cristales líquidos poseen orden orientacional, pero difieren en el tipo de orden posicional de sus moléculas. Si no hay ningún orden posicional, entonces al cristal líquido se le llama nemático. Es por ello que los nemáticos, son los cristales líquidos más simples. Muchos de los compuestos que forman CLN tienen la simple estructura [16] : $R - Anillo - X - Anillo - R'$. Dentro de los grupos X más importantes que se encuentran unidos a los dos anillos fenílicos están: $-N = N-$ azobencenos, $-N = NO-$ azobencenos, $-CH = N-$ bases de Schiff, entre otros [16]. R y R' son grupos pequeños o cadenas cortas enlazadas en los extremos. Algunos ejemplos de CLN a temperatura ambiente son: $4'$ -cianofenil-4-*n*-heptilbenzoato, $4'$ -cianofenil-4-*n*-butilbenzoato y $4'$ -*n*-pentil-4-cianobifenil (PCB) [16]. Existen materiales poliméricos que también forman CLN, en los cuales la parte mesógena se encuentra, ya sea en la columna principal de la cadena, o en los brazos de la cadena. Este tipo de materiales se caracteriza por la flexibilidad asociada a la cadena, la cual les permite generar dominios donde las moléculas tienen una orientación uniforme. A pesar de que nosotros estamos interesados en CLN, no discutiremos más acerca de materiales poliméricos y nos concentraremos en CLN simples.

En cuanto a orden, después de los nemáticos tenemos a los esmécticos. Este tipo de sistemas posee orden posicional en una dimensión. Todos los cristales líquidos esmécticos (CLS) presentan una estructura en forma de capas, donde los centros de gravedad de los mesógenos están colocados en planos equidistantes. En los CLS's el eje más largo de las moléculas es paralelo al director $\hat{n}(\vec{x})$ y puede ser normal a los planos que forman (fase esméctica A, S_A) o puede presentar un ángulo de inclinación respecto a los planos (fase esméctica C, S_C) [16]. Una variable útil para distinguir entre la fase nemática y la esméctica es la densidad $\rho(\vec{x})$ [4], debido a que en la fase esméctica, la densidad es constante sobre un plano. Ejemplo de algunas sustancias que forman esmécticos son el 4-*octil*-4'-*cianobifenil* (8CB) y el 4,4'-*heptiloxiazobenceno* [16, 4].

Continuando con el aumento en orden, después de los esmécticos encontramos a los columnares. Este tipo de materiales tienden a formar redes hexagonales o ortogonales [4] y se caracterizan por la forma discótica de sus moléculas, como ejemplo tenemos el Hexa-Hexiloxi trifenileno, TFN.

Algunos CL pueden pasar por distantes fases cambiando solo la temperatura, como ejemplo, el 8CB puede pasar del estado isotrópico a la fase nemática y después a la esméctica A [4].

$$S_C - 30^\circ C - S_A - 40^\circ C - N - I \quad (3.2)$$

Además de las fases S_A y S_B existen otras fases esmécticas, las cuales se definen por el arreglo que tienen las moléculas en cada plano, y se caracterizan

por tener correlación posicional entre las moléculas sobre un plano, o por formar arreglos cristalinos tridimensionales [4].

Después de los nemáticos y los esmécticos tenemos a los CL quirales. La estructura que forman puede describirse como un CLN torcido, donde el director va cambiando su orientación a lo largo de una dirección. Sobre un plano las moléculas están alineadas paralelas al director como en un nemático. La principal característica de la mesofase quiral, es que la dirección del eje más largo de las moléculas en cada plano, forma un ángulo con la dirección de los ejes de las moléculas en los planos que le preceden (o suceden) [4]. En los materiales quirales, el director va cambiando de dirección entre cada plano formando una hélice en el espacio. Así, después de una cierta distancia P_0 sobre la normal de los planos, el director habrá girado en un ángulo de 2π , la cual dependerá de la naturaleza del mesógeno. El que una molécula sea quiral, da origen a toda una familia de fases, a saber, los nématicos quirales, esmécticos quirales, etc. Los primeros materiales quirales estudiados fueron del tipo colestérico, por lo cual muchas veces se les denota también como colestéricos; sin embargo no todos los CL quirales son necesariamente colestéricos.

Hasta ahora hemos definido los distintos tipos de cristal líquido debido a la orientación del director, o a la forma en que se ordenan las moléculas en el sistema. Sin embargo, una descripción más detallada para un cristal líquido se hace a través del parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} (en lugar de \vec{n} o S), el cual incluye las simetrías asociadas a un sistema. En la siguiente sección discutiremos las propiedades de \mathbf{Q} .

3.2. Parámetro de orden tensorial \mathbf{Q}

El parámetro de orden tensorial se introduce de tal manera que considere las simetrías del sistema, y distingue que tan alejado se encuentra el sistema de la fase isotrópica. El parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} se construye como un promedio local de la orientación de las moléculas, y para ello, se introduce la función de distribución de orientación.

3.2.1. Función de distribución para la orientación

La función de distribución de orientación $f(\hat{l})$ nos permite calcular la probabilidad p en el punto \vec{r} , de que una molécula apunte en una cierta dirección \hat{l} sobre el área A en la esfera unitaria, la cual esta dada por [13]:

$$p[\vec{r}, A] = \int_A f(\hat{l}) da. \quad (3.3)$$

La función $f(\hat{l})$ es tal que:

$$p[S^2] = \oint_{S^2} f(\hat{l}) da = 1 \quad (3.4)$$

donde S^2 representa la superficie de una esfera unitaria. Lo anterior equivale a decir que la probabilidad de encontrar una molécula con cualquier orientación dentro de la esfera unitaria es 1.

Una de las propiedades que debe satisfacer f es que ésta sea par:

$$f(\hat{l}) = f(-\hat{l}), \quad (3.5)$$

microscópicamente, significa que el mismo número de moléculas que apuntan en una dirección apuntan en la dirección opuesta y considera el hecho de que no se puede distinguir entre la cabeza y cola del director.

Momentos de f

El primer momento de f está dado por:

$$m = \oint \hat{l} f(\hat{l}) da, \quad (3.6)$$

y cuando se considera el hecho de que f es par, el momento se reduce a:

$$m = \vec{0}. \quad (3.7)$$

Debido a que el primer momento de f es nulo, es necesario construir momentos de mayor orden. De mayor interés es el segundo momento tensorial, definido como [13]:

$$\mathbf{M} = \int \begin{pmatrix} l_1^2 & l_1 l_2 & l_1 l_3 \\ l_2 l_1 & l_2^2 & l_2 l_3 \\ l_3 l_1 & l_3 l_2 & l_3^2 \end{pmatrix} f(\hat{l}) da. \quad (3.8)$$

Por la forma en que se construye, éste es simétrico y con traza unitaria:

$$\mathbf{M}^T = \mathbf{M}; \quad (3.9)$$

$$Tr(\mathbf{M}) = 1 \quad (3.10)$$

Para el caso de un sistema isotrópico en el que las moléculas no tienen alguna orientación preferida, la función de distribución es una constante f_0 ; y al integrar sobre la esfera unitaria (ec. 3.4), se obtiene:

$$f_0 = \frac{1}{4\pi} \quad (3.11)$$

cuyo segundo momento tensorial \mathbf{M}_0 es:

$$\mathbf{M}_0 = \frac{1}{3} \mathbf{I}. \quad (3.12)$$

Es importante tener en mente la forma de \mathbf{M}_0 ya que se refiere al segundo momento de la función de distribución para un sistema en estado isotrópico (momento que utilizaremos después).

Sea \hat{e} un vector unitario cualquiera, al construir $\hat{e} \cdot \mathbf{M}\hat{e}$ se obtiene:

$$\hat{e} \cdot \mathbf{M}\hat{e} = \int_{S^2} (\hat{l} \cdot \hat{e})^2 f(\hat{l}) da = \langle (\hat{l} \cdot \hat{e})^2 \rangle = \langle \cos^2 \vartheta \rangle, \quad (3.13)$$

esta cantidad representa el promedio del $\cos^2 \vartheta$, donde ϑ es el ángulo entre la orientación de una molécula y la dirección definida por el vector \hat{e} . Para el caso isotrópico, vale 1/3:

$$\hat{e} \cdot \mathbf{M}_0 \hat{e} = \frac{1}{3}. \quad (3.14)$$

3.2.2. Parámetro de orden tensorial

El parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} , de manera formal se define como [13]:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{M} - \mathbf{M}_0 \quad (3.15)$$

y mide que tan alejado se encuentra el sistema de la fase isotrópica.

Cuando \mathbf{Q} es cero, el sistema se encuentra en la fase isotrópica (no hay orden orientacional sobre esa región), de esta manera a \mathbf{Q} se le puede ver como una medida local del grado de orden orientacional en cristales líquidos.

Dado que \mathbf{Q} es un tensor, usando el teorema espectral podemos escribirlo como:

$$\mathbf{Q} = \lambda_1 \hat{e}_1 \otimes \hat{e}_1 + \lambda_2 \hat{e}_2 \otimes \hat{e}_2 + \lambda_3 \hat{e}_3 \otimes \hat{e}_3 \quad (3.16)$$

donde λ_1 , λ_2 y λ_3 son sus eigenvalores, \hat{e}_1 , \hat{e}_2 y \hat{e}_3 son sus eigenvectores correspondientes, y \otimes significa el producto tensorial entre vectores definido como $\vec{a} \otimes \vec{b} = a_\alpha b_\beta \hat{i}_\alpha \hat{i}_\beta$ (donde se ha utilizado la convención de índices repetidos para denotar las sumas).

Utilizando el hecho de que la traza de \mathbf{M} es uno se obtiene que la traza de \mathbf{Q} es cero, lo cual permite encontrar la siguiente relación entre los eigenvalores de \mathbf{Q} :

$$\lambda_3 = -(\lambda_1 + \lambda_2). \quad (3.17)$$

De este resultado se derivan dos casos importantes: 1) cuando λ_1 y λ_2 son iguales (sistemas uniaxiales), o 2) cuando ambos son diferentes (sistemas biaxiales).

El primero permite escribir a \mathbf{Q} en términos de un solo director \vec{n} , y de una constante relacionada a su eigenvalor principal:

$$\mathbf{Q} = S(\hat{n} \otimes \hat{n} - \frac{1}{3}\mathbf{I}) \quad (3.18)$$

donde $\hat{n} = \hat{e}_3$ y $S = -3\lambda_1$ son los eigenvector y eigenvalor correspondiente a \mathbf{Q} .

Para el segundo caso, \mathbf{Q} toma la forma:

$$\mathbf{Q} = -(S_1 \hat{n}_1 \otimes \hat{n}_1 + S_2 \hat{n}_2 \otimes \hat{n}_2) + \frac{1}{3}(S_1 + S_2)\mathbf{I} \quad (3.19)$$

donde $\hat{n}_1 = \hat{e}_1$, $\hat{n}_2 = \hat{e}_2$, $S_1 = -2\lambda_1 - \lambda_2$, $S_2 = -\lambda_1 - 2\lambda_2$ son los eigenvalores y eigenvectores correspondientes a \mathbf{Q} , y cuando S_1 y S_2 son iguales las dos ecuaciones anteriores coinciden.

Los conceptos de uniaxialidad y biaxialidad surgen del lenguaje de óptica. Se dice que un sistema, en donde dos de sus tres principales índices de refracción son iguales es uniaxial, si tiene un eje sobre el cual, la luz que se propaga no cambia su polarización. Cuando un sistema tiene sus tres índices de refracción distintos (entre si), y existen dos ejes en los cuales la luz se propaga sin cambiar su polarización, entonces se dice que el sistema es biaxial.

Existe otra manera de escribir el parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} , que es útil cuando se esta trabajando con sistemas biaxiales, la cual toma la forma [22]:

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2}S(3\hat{n} \otimes \hat{n} - \mathbf{I}) + \frac{1}{2}P(\hat{e}_1 \otimes \hat{e}_1 - \hat{e}_2 \otimes \hat{e}_2) \quad (3.20)$$

donde P es el parámetro escalar biaxial, \hat{e}_1 es el director secundario, y los vectores \hat{n} , \hat{e}_1 y \hat{e}_2 forman una triada ortonormal. El caso uniaxial se recupera cuando $P \rightarrow 0$.

En esta sección vimos como se define el parámetro de orden tensorial, en la siguiente deduciremos el parámetro de orden escalar a partir de \mathbf{Q} .

3.2.3. Parámetro de orden escalar

De ahora en adelante nos enfocaremos en el caso de cristales líquidos nématos (CLN). Utilizando la definición de \mathbf{Q} (ec. 3.15) y la forma que toma para el caso de CLN uniaxiales (ec. 3.18), podemos despejar \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = S\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} + \frac{1}{3}(1 - S)\mathbf{I} \quad (3.21)$$

al multiplicar \mathbf{M} por la izquierda y la derecha con \hat{n} en la ecuación anterior ($\hat{n} \cdot \mathbf{M}_0 \hat{n}$ ec.3.13), y simplificando se obtiene:

$$\langle (\hat{l} \cdot \hat{n})^2 \rangle = \frac{1}{3}(2S + 1) \quad (3.22)$$

al despejar S , tenemos:

$$S = \frac{3}{2} \left\langle \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right\rangle \quad (3.23)$$

que es la expresión dada en 3.1. Dado que $0 \leq (\hat{l} \cdot \hat{n})^2 \leq 1$, entonces S esta sujeto a la restricción $-\frac{1}{2} \leq S \leq 1$. Para el caso en el cual S esta sobre su límite inferior, el sistema esta en un estado de orden microscópico donde todas las moléculas son ortogonales a \hat{n} ; y el caso de su límite superior corresponde al estado de orden microscópico perfecto, en el cual todas las moléculas son paralelas a \hat{n} . Cuando $S = 0$, se obtiene el caso isotrópico (no hay orden orientacional).

Por la forma en la que esta construido \mathbf{Q} , podemos saber su valor si conocemos el director \hat{n} y el valor del parámetro de orden local S ; e inversamente, si de alguna manera sabemos el valor de \mathbf{Q} , es posible encontrar los valores del parámetro de orden escalar S y del director \hat{n} calculando los eigenvalores y eigenvectores de \mathbf{Q} , donde:

$$S = \frac{3}{2}\tau_{max} \quad (3.24)$$

$$\hat{n} = \hat{n}_{\tau_{max}} \quad (3.25)$$

donde τ_{max} es el máximo eigenvalor de \mathbf{Q} , y $\hat{n}_{\tau_{max}}$ su eigenvector asociado. De esta manera uno puede ir de una descripción de \mathbf{Q} 's a una de \hat{n} y S , y viceversa.

Considerando a \mathbf{Q} como el parámetro de orden para cristales líquidos, a continuación analizaremos su contribución a la energía libre del sistema.

3.3. Energía libre y campo molecular

Los CL como sistemas tienen asociada un tipo de energía libre, ya sea, debido a sus propiedades de bulto o a su interacción con campos externos. En esta y las siguientes secciones, discutiremos la forma en que se modela su energía libre a través del parámetro de orden tensorial, y utilizaremos el término energía para referirnos a la energía libre, a menos que se especifique otra cosa.

Un CL que se encuentra en un estado preferencial, se opondrá al cambio de su estado si es sometido a perturbaciones pequeñas. Cuando un CL está en presencia de un campo electromagnético, el director se alinea en una dirección inducida por el campo. Al final la orientación dependerá del tipo de energía presente y de su intensidad.

A los distintos tipos de energía presentes en los CL los clasificamos como: energía de bulto, energía elástica, energía por campos externos (campo electromagnético), y energía superficial o de anclaje superficial inducido. Todas las formas de energía referidas serán presentadas como densidades de energía, y para obtener la energía total se deberá integrar sobre todo el volumen.

3.3.1. Energía de bulto

Esta energía es del tipo Landau [19, 11], donde la existencia de un parámetro de orden hace posible la transición de una fase a otra, o de un estado a otro. En el caso de CLN el parámetro utilizado es el tensor \mathbf{Q} , y la transición es debida al cambio en la temperatura. La energía libre de bulto se expresa como un desarrollo en potencias del parámetro de orden y debido a que la energía debe ser invariante ante rotaciones, se debe elegir una cantidad adecuada para su construcción. Por ello se elige a la traza:

$$f_{bul} = \frac{1}{2}a(T) Tr(\mathbf{Q}^2) + \frac{1}{3}B(T) Tr(\mathbf{Q}^3) + \frac{1}{4}C(T) (Tr(\mathbf{Q}^2))^2 \quad (3.26)$$

o [11]:

$$f_{bul} = \frac{1}{2}a(T) Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} + \frac{1}{3}B(T) Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4}C(T) (Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta})^2 \quad (3.27)$$

donde $a(T)$, $B(T)$, $C(T)$ son coeficientes que se eligen de tal manera que se ajusten mejor a resultados experimentales, y generalmente dependen de la temperatura T . Dentro del desarrollo anterior no aparecen términos con la dependencia en $Tr(\mathbf{Q})$ debido a que esta es nula; tampoco aparecen términos relacionados a $Tr(\mathbf{Q}^4)$ ya que para un tensor de segundo orden que es simétrico y sin traza, este se proporcional a $(Tr(\mathbf{Q}^2))^2$ [3].

Dependencia en la temperatura

La forma más sencilla para analizar la energía libre elástica es diagonalizando \mathbf{Q} , la forma general está dada por [3]:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \frac{2}{3}S & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}S + \eta & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3}S - \eta \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

En el caso de CLN uniaxiales $\eta = 0$, y sustituyendo se puede calcular la siguiente forma para la energía libre:

$$f_{bul}(S) = \frac{1}{2}a(T) \left(\frac{2}{3}S^2\right) + \frac{1}{3}B(T) \left(\frac{2}{9}S^3\right) + \frac{1}{4}C(T) \left(\frac{4}{9}S^4\right) \quad (3.29)$$

La cual depende del parametro de orden escalar. Generalmente la única dependencia de las constantes en la temperatura es a través de $a(T)$, la cual se expresa en un desarrollo lineal en la temperatura [3, 22]:

$$a(T) = A(T - T^*) \quad (3.30)$$

donde T^* es la temperatura que establece el límite de metaestabilidad de la fase isotrópica. La constante C debe ser positiva para asegurar un mínimo en la energía. A altas temperaturas la energía libre tiene un solo mínimo; al disminuir la temperatura, se llega a la temperatura T^{**} , antes de la cual, la energía presenta dos mínimos, uno global (en $S = 0$) y uno local para $S \neq 0$. Conforme se sigue disminuyendo, se alcanza la temperatura crítica T_c , en la cual, el sistema presenta dos mínimos iguales, uno en $S = 0$ y otro en $S_c \neq 0$, y es justo para este valor de la temperatura en donde coexisten la fase isotrópica ($S = 0$) y la fase nemática ($S_c = S(T_c) \neq 0$).

Para $T = T_c$ se presenta una transición de primer orden (discontinua) en el parámetro de orden escalar S , ya que antes de T_c , el mínimo en la energía siempre esta en $S = 0$ y después de T_c , el sistema tiene un mínimo global para $S \neq 0$. De esta forma podemos ver la transición isotrópico-nemático (I-N) como función del parámetro de orden \mathbf{Q} , a través de la energía de bulo.

En el intervalo $T^* < T < T_c$ la fase isotrópica es metaestable, mientras que para $T > T_c$ es estable, por tanto a T^* se le conoce como la “temperatura de superenfriamiento“. De forma similar, para $T_c < T < T^{**}$ la fase ordenada es metaestable mientras que para $T > T_c$ es estable, y a T^{**} se le conoce como la “temperatura de super-calentamiento“.

Cuando se calcula el valor de S_c ($S_c = S(T_c)$), la temperatura crítica T_c puede expresarse en términos de T^* y de las constantes A , B y C como:

$$T_c = T^* + \frac{B^2}{27AC}. \quad (3.31)$$

De manera similar, al calcular el valor de S en T^{**} , se puede expresar T^{**} en términos de T^* y de las constantes anteriores como:

$$T^{**} = T^* + \frac{B^2}{24AC}. \quad (3.32)$$

Efecto del volumen excluido

En la teoría molecular de Doi (1981), se considera la dinámica de moléculas (mesógenos) no-flexibles modeladas como barras rígidas de longitud L y diámetro d . Esta teoría describe el movimiento rotacional de las barras por un campo de flujo a través de una ecuación cinética para la función de distribución ($f(\hat{l}, t)$) [12]. El efecto de volumen excluido en las moléculas permite escribir la energía de bulo (ec. 3.27) en la forma:

$$f_{bul} = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3}\right) Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} - \frac{AU}{3} Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + \frac{AU}{4} (Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta})^2. \quad (3.33)$$

A la constante U se le conoce como el potencial nemático adimensional, y esta dado por $U = \nu ndL^2$ [12], donde ν es una constante numérica y n es la densidad de mesógenos. U puede considerarse como una concentración de mesógenos adimensional. La constante A representa una densidad de energía (tiene unidades de presión) dada por $A = nk_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann.

Al considerar el sistema a temperatura constante, la energía de bulo solo tiene dependencia en el parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} , y en el potencial nemático U . Utilizando la forma diagonalizada de \mathbf{Q} (ec. 3.28) con $\eta = 0$, podemos pasar a una descripción en S y U para la energía de bulo f_{bul} , la cual toma la forma:

$$f_{bul}(S) = \frac{1}{2}A \left(1 - \frac{U}{3}\right) \left(\frac{2}{3}S^2\right) - \frac{1}{3}AU \left(\frac{2}{9}S^3\right) + \frac{1}{4}AU \left(\frac{4}{9}S^4\right). \quad (3.34)$$

Una vez que se fija el potencial U , los valores de S que hacen extrema a la energía f_{bul} (mínima o máxima), dependerán del valor de U . Al calcular $S(U)$ (derivando f_{bul} respecto S) se obtienen las siguientes soluciones:

$$S_0(U) = 0 \quad (3.35)$$

$$S_{\pm}(U) = \frac{1}{4} \pm \frac{3}{4} \sqrt{1 - \frac{8}{3U}}. \quad (3.36)$$

Para $0 < U < \frac{8}{3}$ ($= 2,66..$) la única solución es S_0 , la cual es estable para $0 < U < 3$ ($\frac{\partial^2 f}{\partial S^2} > 0$) e inestable para $U > 3$ ($\frac{\partial^2 f}{\partial S^2} < 0$). En $U = \frac{8}{3}$ surgen las soluciones S_+ y S_- . S_+ siempre es estable y sus valores mínimo y máximo son $\frac{1}{4}$ y 1 respectivamente. S_- es decreciente, inestable para $\frac{8}{3} < U < 3$ ($\frac{1}{4} > S_- > 0$) y estable para $U > 3$ ($S_- < 0$), sus valores máximo y mínimo son $\frac{1}{4}$ y $-\frac{1}{2}$ respectivamente. Si el sistema está fuera del equilibrio para $U < 2,7$ el sistema se comportará como un fluido isotrópico y para $U > 2,7$ el sistema alcanzará la fase nemática. Nosotros estamos interesados en CLN cuyo parámetro de orden escalar S es mayor que cero, por tanto nos quedaremos con la solución S_+ a la cual nos referiremos como S_{eq} :

$$S_{eq}(U) = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \sqrt{1 - \frac{8}{3U}}. \quad (3.37)$$

la cual usaremos para calcular el valor de S , cuando discutamos el problema de relajación en el capítulo 4.

En esta sección hemos discutido el efecto del parámetro de orden en la energía, espacialmente cuando este es constante, en la siguiente sección discutiremos el efecto en la energía cuando el parámetro cambia localmente.

3.3.2. Energía elástica

En el caso de un CL nemático ideal, todas las moléculas están alineadas a lo largo de una dirección común, $\hat{n}(\hat{r})$ (“el director”). Sin embargo, esta configuración se pierde cuando se introducen superficies como fronteras, o cuando las moléculas están bajo la influencia de campos externos, dando origen a dominios caracterizados por una ligera deformación en la alineación. Debido a que la distancia sobre la cual se observan variaciones significativas en la orientación es mucho mayor que la distancia entre moléculas, se puede usar una teoría de continuo para su descripción. Estas variaciones en la orientación local conllevan una penalización energética, dando origen a la energía elástica f_{elas} .

Dependencia de la energía elástica en el director \hat{n}

El que $\hat{n}(\hat{r})$ cambia muy poco localmente, nos permite construir una energía asociada en términos de sus gradientes. Esta nueva energía debe ser invariante ante rotaciones y ante las operaciones de simetría $\hat{n}(\hat{r}) \rightarrow -\hat{n}(\hat{r})$ y $\vec{x} \rightarrow -\vec{x}$; además debe considerar el hecho de que $\hat{n}(\hat{r})$ es unitario (esto implica que $n_i \nabla_j n_i = 0$). Estas consideraciones implican la existencia de tres componentes independientes K_1 , K_2 y K_3 [3, 11], que indican los distintos tipos de distorsión en la orientación presentes en un cristal líquido [3]: “abertura” debida a $\nabla \cdot \hat{n} \neq 0$,

“torsión” debida a $\hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n}) \neq 0$ y “doblez” $\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n}) \neq 0$. La energía a la que dan origen F_{elas} , tiene la forma [3, 11]:

$$F_{elas} = \int \left\{ K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + K_2 [\hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n})]^2 + K_3 [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})] \right\} d\vec{x}. \quad (3.38)$$

Esta energía es conocida como la energía elástica de Frank. Por simplicidad, a veces se utiliza la aproximación de una sola constante $K = K_1 = K_2 = K_3$, solo para tener una idea de que tan intensa es la distorsión, en este caso la energía libre toma la forma:

$$F_{elas} = \int \frac{1}{2} K \left\{ (\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\nabla \times \hat{n})^2 \right\} d\vec{x} \quad (3.39)$$

o

$$F_{elas} = \int \frac{1}{2} K \partial_\alpha n_\beta \partial_\alpha n_\beta d\vec{x} \quad (3.40)$$

A las constantes K_i se les conoce como las constantes de Frank. La forma anterior para la energía elástica (ec. 3.38) solo considera variaciones en la orientación dentro del bulto, sin embargo, cuando se consideran efectos superficiales (fronteras sólidas) deben incluirse términos adicionales [4, 12]; y de igual manera sucede para CL colestéricos, en los cuales es necesario incluir un término que favorece la torsión molecular [3].

Dependencia de la energía elástica en el parámetro tensorial \mathbf{Q}

La forma anterior para la energía elástica (ec. 3.38), esta dada en términos del director. Sin embargo, existe una forma análoga en términos del parámetro tensorial \mathbf{Q} , la cual es más completa, ya que incluye las variaciones del parámetro de orden escalar S . En términos de \mathbf{Q} , la energía F_{elas} toma la forma [12]:

$$F_{elas} = \int \left\{ \frac{L_1}{2} (\partial_\alpha Q_{\alpha\beta})^2 + \frac{L_2}{2} (\partial_\alpha Q_{\alpha\gamma}) (\partial_\alpha Q_{\beta\gamma}) + \frac{L_3}{2} Q_{\alpha\beta} (\partial_\alpha Q_{\gamma\epsilon}) (\partial_\beta Q_{\gamma\epsilon}) \right\} d\vec{x} \quad (3.41)$$

donde las L_i 's son constantes y pueden relacionarse a las K_i 's [12] mediante:

$$L_1 = \frac{3K_{22} - K_{11} + K_{33}}{6S^2} \quad (3.42)$$

$$L_2 = \frac{K_{11} - K_{22}}{S^2} \quad (3.43)$$

$$L_3 = \frac{K_{33} - K_{11}}{2S^3} \quad (3.44)$$

donde $K_{ii} = K_i$. En la aproximación de una constante (K_i 's = K), se tiene solo $L_1 = \frac{K}{2S^2}$, y la energía se reduce a:

$$F_{elas} = \int \left\{ \frac{L_1}{2} (\partial_\alpha Q_{\alpha\beta})^2 \right\} d\vec{x}. \quad (3.45)$$

Esta expresión será útil en el capítulo 4 cuando reproduzcamos la hidrodinámica de un sistema de CL en la aproximación de una sola constante.

Hasta ahora hemos descrito como contribuye el parámetro de orden a la energía, ya sea que permanezca constante (energía de Landau) o que cambie localmente (energía de Frank). En la siguiente sección describiremos el efecto que tienen los campos externos (electromagnéticos) en la energía de un CL.

3.3.3. Energía debido a campos electromagnéticos

Cuando existen campos electromagnéticos, se tiene que agregar una contribución más a la energía libre, que mide la interacción del campo con el sistema. Esto se hace por medio del parámetro de orden \mathbf{Q} .

Para un nemático uniaxial, la constante dieléctrica es anisotrópica, y se mide a lo largo (ϵ_{\parallel}), o perpendicular (ϵ_{\perp}) al director \hat{n} . La relación entre el desplazamiento eléctrico \vec{D} y el campo \vec{E} [14] permite escribir la energía debida al campo eléctrico como [12]:

$$F_{elec} = -\frac{1}{4\pi} \int \vec{D} \cdot d\vec{E} = -\frac{\epsilon_m}{8\pi} \vec{E}^2 - \frac{\epsilon_a}{12\pi} E_\alpha E_\beta Q_{\alpha\beta}. \quad (3.46)$$

donde

$$\epsilon_a = \frac{3}{2S} (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \quad (3.47)$$

$$\epsilon_m = \frac{2}{3}\epsilon_{\perp} + \frac{1}{3}\epsilon_{\parallel} \quad (3.48)$$

y S es el parámetro de orden escalar.

La contribución a la energía debida a campos magnéticos, es muy parecida al caso eléctrico. Sea $\chi = \frac{|\vec{M}|}{|\vec{H}|}$ la susceptibilidad magnética, donde \vec{M} es la magnetización y \vec{H} el campo magnético; designaremos χ_{\parallel} [11] al valor de χ que se obtiene cuando el campo aplicado es paralelo al director \hat{n} y χ_{\perp} cuando es perpendicular. De esta manera la contribución magnética a la energía es [19]:

$$F_{mag} = -\int \vec{M} \cdot d\vec{H} = -\frac{1}{2}\chi_{\parallel}\vec{H}^2 - \frac{1}{2}\chi_a H_\alpha H_\beta Q_{\alpha\beta} \quad (3.49)$$

donde $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. Cuando el sistema de interés esta compuesto de moléculas aromáticas, un campo magnético \vec{H} , aplicado normal al plano del anillo en la molécula produce una corriente en el anillo, el cual tiende a reducir el flujo sobre él. Este hecho es importante, ya que la mayoría de los mesógenos de cristales líquidos están compuestos de moléculas que tienen anillos en su columna.

Cuando se consideran en conjunto la energía elástica y la magnética o eléctrica, se da lugar a lo que se conoce como las transiciones de Fredericks, que se refieren a una competencia entre el orden impuesto por los campos externos

(eléctrico y magnético) y la resistencia al cambio de orientación del director (por la penalización elástica), debido a la orientación inducida por las fronteras.

Las transiciones de Fredericks se analizan considerando que el sistema bajo la presencia de campos externos está en equilibrio. De esta manera, se busca la mejor configuración del sistema, esto es, la orientación preferida del campo de directores. Es por ello que a veces es mejor trabajar en una descripción en términos del director en lugar del utilizar el parámetro tensorial \mathbf{Q} .

En términos del director, las energías eléctrica y magnética toman la forma [11, 13, 19]:

$$F_{elec} = -\frac{1}{4\pi} \int \vec{D} \cdot d\vec{E} = -\frac{\epsilon_m}{8\pi} \vec{E}^2 - \frac{\epsilon_a}{8\pi} (\hat{n} \cdot \vec{E})^2 \quad (3.50)$$

$$F_{mag} = -\int \vec{M} \cdot d\vec{H} = -\frac{1}{2}\chi_{\parallel} \vec{H}^2 - \frac{1}{2}\chi_a (\hat{n} \cdot \vec{H})^2 \quad (3.51)$$

de esta manera, utilizando las ecuaciones anteriores y la energía elástica en términos del parámetro de orden (ec. 3.38), se puede estudiar las transiciones de Fredericks en términos de \hat{n} .

El conjunto de ecuaciones descrito anteriormente (3.33, 3.41, 3.46 y 3.49), funcionan cuando en las fronteras se considera anclaje fuerte, esto es, las fronteras imponen el orientación del director sobre la superficie. Sin embargo, en la mayoría de las fronteras sólidas, la orientación preferencial del director dependerá de la interacción de la frontera con el CL en la frontera y de la interacción del CL en la frontera con el CL en el bulto. En la siguiente sección discutimos el efecto de la orientación en el CL cerca de una frontera sólida.

3.3.4. Energía de interacción superficial

Cuando se incluyen fronteras sólidas confinando un cristal líquido, se debe tomar en cuenta el efecto que ellas causan sobre el alineamiento del director. Para ello se construye una energía libre superficial. La forma de esta energía depende de la estructura que conforma a la frontera (el tipo de material) y de la distancia de separación entre la frontera y los mesógenos, sin embargo, nosotros nos concentraremos para el caso en que las variaciones de $Q_{\alpha\beta}$ son muy pequeñas sobre longitudes mesoscópicas; de esta manera, la energía solo dependerá de $Q_{\alpha\beta}$ [26]:

$$f_{sup} = f_{sup}(Q_{ij}). \quad (3.52)$$

Para construir una energía superficial, se van a considerar varios puntos [26]: 1) la frontera afecta la orientación del director solo para los mesógenos que se encuentran a una distancia no mayor a ρ_0 , donde ρ_0 , es del orden de la longitud de un mesógeno; 2) el parámetro de orden \mathbf{Q} cambia muy poco para distancias del orden de ρ_0 , cerca de la frontera, y 3) la frontera sólida es isotrópica (todos los puntos sobre la placa tienen el mismo efecto en la alineación de los mesógenos).

El caso mas sencillo de energía superficial es el de una frontera plana isotrópica (plano infinito). La forma de construirla, es a través de la única cantidad que

caracteriza su simetría, su normal \hat{k} . Un desarrollo en términos de \hat{k} y $Q_{\alpha\beta}$ a segundo orden en \mathbf{Q} , al considerar los puntos anteriores, toma la forma [26]:

$$f_{sup} = \alpha_1 k_\beta Q_{\beta\eta} k_\eta + \alpha_2 k_\beta Q_{\beta\eta} Q_{\eta\gamma} k_\gamma + \alpha_3 Q_{\beta\eta} Q_{\beta\eta} + \alpha_4 (k_\beta Q_{\beta\eta} k_\eta)^2 + \dots \quad (3.53)$$

donde las α_i son constantes. Si suponemos que la normal de la placa esta en el eje z ($\hat{k} = (0, 0, 1)$), al hacer un desarrollo de f_{sup} en serie de Taylor alrededor de \mathbf{Q}^0 , (donde \mathbf{Q}^0 es aquel que minimiza la energía), la energía toma la forma (a segundo orden en \mathbf{Q}):

$$\begin{aligned} f_{sup}(\mathbf{Q}) &= f_{sup}(\mathbf{Q}^0) + \frac{1}{2} (2\alpha_3) Tr((\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0))^2 \\ &\quad + 2\alpha_2 (\Delta Q_{13} \Delta Q_{31} + \Delta Q_{23} \Delta Q_{32}) + 2(\alpha_2 + \alpha_4) \Delta Q_{33} \Delta Q_{33} \end{aligned} \quad (3.54)$$

donde $\Delta Q_{\alpha\beta} = Q_{\alpha\beta} - Q_{\alpha\beta}^0$. En el caso de una sola constante ($\alpha_2 = 0$, $\alpha_4 = 0$), la energía libre toma la forma:

$$f_{sup}(\mathbf{Q}) = f_{sup}(\mathbf{Q}^0) + \frac{1}{2} \alpha_s Tr((\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0))^2 \quad (3.55)$$

donde $\alpha_s = 2\alpha_3$, es conocido como la intensidad de anclaje superficial. Para muchas superficies, la forma anterior de la energía ajusta muy bien, y el problema principal es determinar α_s y \mathbf{Q}^0 .

Hasta ahora, hemos discutido los casos más sencillos de la energía libre presentes en un cristal líquido, en la siguiente sección, discutiremos una nueva cantidad conocida como el campo molecular \mathbf{H} , el cual será útil al discutir las ecuaciones de evolución en el tiempo del parámetro \mathbf{Q} .

3.4. Campo molecular \mathbf{H}

El campo molecular \mathbf{H} debido al parámetro de orden tensorial de un cristal líquido, se define en términos de la derivada de la energía libre total F : [12]

$$\mathbf{H} = -\frac{\delta F}{\delta \mathbf{Q}} + \left(\frac{1}{3}\mathbf{I}\right) Tr\left(\frac{\delta F}{\delta \mathbf{Q}}\right) \quad (3.56)$$

donde $\frac{\delta F}{\delta \mathbf{Q}}$ representa la derivada funcional de F respecto al parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} .

Al construir la energía total, considerando todas las contribuciones discutidas anteriormente, tenemos:

$$F = F_{bul} + F_{elas} + F_{elec} + F_{mag} + F_{sup}. \quad (3.57)$$

Derivando F con respecto a \mathbf{Q} , y separando cada término, se obtienen los siguientes campos moleculares asociados:

$$\mathbf{H}_{bul} = -A_0 \left(1 - \frac{\gamma}{3}\right) \mathbf{Q} + A_0 \gamma \left(\mathbf{Q}^2 - \left(\frac{1}{3} \mathbf{I}\right) Tr \mathbf{Q}^2 \right) - A_0 \gamma \mathbf{Q} Tr \mathbf{Q}^2 \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_{elas})_{\alpha\beta} &= L_1 (\partial_\gamma^2 Q_{\alpha\beta}) + L_2 \left[\frac{1}{2} (\partial_\alpha \partial_\gamma Q_{\gamma\beta} + \partial_\beta \partial_\gamma Q_{\gamma\alpha}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \partial_\gamma \partial_\epsilon Q_{\gamma\epsilon} \right] \\ &+ \frac{L_3}{2} \left[2 \partial_\gamma (Q_{\gamma\epsilon} \partial_\epsilon Q_{\alpha\beta}) - (\partial_\alpha Q_{\gamma\epsilon}) (\partial_\beta Q_{\gamma\epsilon}) + \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} (\partial_{\epsilon\eta} Q_{\gamma\epsilon})^2 \right] \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$(\mathbf{H}_{elec})_{\alpha\beta} = \frac{\epsilon_a}{12\pi} \left(E_\alpha E_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} E_\gamma^2 \right) \quad (3.60)$$

$$(\mathbf{H}_{mag})_{\alpha\beta} = \frac{\chi_a}{2} \left(H_\alpha H_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} H_\gamma^2 \right). \quad (3.61)$$

Para calcular $(\mathbf{H}_{elas})_{\alpha\beta}$ se ha utilizado la propiedad de que si F es una funcional en $\phi(\vec{x})$ de la forma $F = \int f(\phi(\vec{x}), \nabla\phi(\vec{x})) d\vec{x}$, entonces, su derivada funcional se calcula como:

$$\frac{\delta F}{\delta\phi(\vec{y})} = \frac{\partial f}{\partial\phi(\vec{y})} - \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial\phi(\vec{y})}{\partial x_i} \right)}. \quad (3.62)$$

De esta manera el campo molecular en el bulto se puede calcular sumando todas las contribuciones debidas a los distintos tipos de energía libre de bulto:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{bul} + \mathbf{H}_{elas} + \mathbf{H}_{elec} + \mathbf{H}_{mag} \quad (3.63)$$

y cuando se toma en cuenta la interacción con superficies en la forma de la ec. 355, el campo molecular asociado \mathbf{H}_{sup} es:

$$\mathbf{H}_{sup} = -\alpha_s (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^0). \quad (3.64)$$

3.5. Ecuaciones de la hidrodinámica de cristales líquidos

A diferencia de las ecuaciones de hidrodinámica para un fluido simple, algunas de las ecuaciones de hidrodinámica para CL se ven afectadas por la presencia del parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} .

Si sobre el sistema no hay sumideros o fuentes de flujo, un sistema de CL cumple la ecuación de conservación de masa al igual que un fluido simple. En el caso de la ecuación de balance de momentum, los cambios se introducen a través del tensor de esfuerzos. Una deducción minuciosa de esta ecuación puede encontrarse en el trabajo de H. Stark y T. C. Lubensky [20]; sin embargo, nosotros

usaremos la forma propuesta por Beris y Edwards [12] donde la energía libre total (ec. 3.57), considera las energías debidas al parámetro \mathbf{Q} que discutimos anteriormente. La ecuación de balance de momentum para CL en el régimen de Navier-Stokes, es [15]:

$$\rho \frac{Du_\alpha}{Dt} = \partial_\beta \tilde{\sigma}_{\alpha\beta} + \eta \partial_\beta ((\delta_{\alpha\beta} + 3\partial_n \tilde{\sigma}_{\alpha\beta}) \partial_\xi u_\xi + \partial_\alpha u_\beta + \partial_\beta u_\alpha) \quad (3.65)$$

donde $\tilde{\sigma}_{\alpha\beta}$ son las componentes del tensor de esfuerzos, η es la viscosidad y n representa el número de partículas (mesógenos).

El tensor $\tilde{\sigma}$ puede descomponerse en dos partes, una simétrica (σ) y una antisimétrica (τ), cuyas componentes están dadas por:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} = & -P_0 \delta_{\alpha\beta} - \xi H_{\alpha\gamma} \left(Q_{\gamma\beta} + \frac{1}{3} \delta_{\gamma\beta} \right) - \xi \left(Q_{\alpha\gamma} + \frac{1}{3} \delta_{\alpha\gamma} \right) H_{\gamma\beta} \\ & + 2\xi \left(Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) Q_{\gamma\epsilon} H_{\gamma\epsilon} - \partial_\beta Q_{\gamma\nu} \frac{\delta F}{\delta \partial_\alpha Q_{\gamma\nu}} + \sigma_{M,\alpha\beta} \end{aligned} \quad (3.66)$$

$$\tau_{\alpha\beta} = Q_{\alpha\gamma} H_{\gamma\beta} - H_{\alpha\gamma} Q_{\gamma\beta} \quad (3.67)$$

donde $H_{\alpha\beta}$ son las componentes del tensor de “campo molecular”, y $\frac{\delta F}{\delta \partial_\alpha Q_{\gamma\nu}}$ representa la derivada funcional de la energía libre F .

Para describir la hidrodinámica un CLN se utilizan las variables $\rho(\vec{x}; t)$, $\vec{u}(\vec{x}; t)$ y $\mathbf{Q}(\vec{x}; t)$. De las ecuaciones de conservación de masa y de balance de momentum solo tenemos dos ecuaciones, por tanto hace falta una ecuación más para cerrar el sistema. Esta ecuación se refiere al parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} y obedece una ecuación dinámica. Su forma explicita puede verse en [20], pero nosotros usaremos la forma simplificada [7, 15], dada por:

$$\frac{D\mathbf{Q}}{Dt} = \mathbf{S}(\mathbf{W}, \mathbf{Q}) + \Gamma \mathbf{H} \quad (3.68)$$

en donde aparece la derivada material de \mathbf{Q} del lado izquierdo. El primer término del lado derecho esta dado por:

$$\mathbf{S}(\mathbf{W}, \mathbf{Q}) = (\xi \mathbf{\Lambda} + \mathbf{\Omega}) \left(\mathbf{Q} + \frac{\mathbf{I}}{3} \right) + \left(\mathbf{Q} + \frac{\mathbf{I}}{3} \right) (\xi \mathbf{\Lambda} - \mathbf{\Omega}) - 2\xi \left(\mathbf{Q} + \frac{\mathbf{I}}{3} \right) Tr(\mathbf{Q}\mathbf{W}) \quad (3.69)$$

y acopla la dependencia del parámetro tensorial al campo de velocidades, donde $\mathbf{\Lambda} = \frac{\mathbf{W} + \mathbf{W}^T}{2}$ y $\mathbf{\Omega} = \frac{\mathbf{W} - \mathbf{W}^T}{2}$, son la parte simétrica y antisimétrica del tensor traspuesto que proviene del gradiente de la velocidad $W_{\alpha\beta} = \partial_\beta u_\alpha$, y ξ es una constante que depende de los detalles moleculares del cristal líquido.

El segundo término del lado derecho de la ecuación 3.68, describe la relación del parámetro de orden tensorial hacia el mínimo de la energía libre F ,

donde Γ es la constante de difusión rotacional y determina que tan rápido se acerca al equilibrio el parámetro de orden al minimizar F .

En principio, las ecuaciones de masa, balance de momento y evolución temporal del parámetro tensorial \mathbf{Q} , son suficientes para encontrar las variables del sistema a cualquier tiempo (evolución temporal) en cualquier punto del espacio (descripción espacial). Sin embargo, debido a su complejidad que hace difícil resolverlas, nosotros buscaremos un enfoque alternativo (a través de simulaciones computacionales) para describir la evolución de las variables del sistema, el cual trataremos en el capítulo siguiente.

3.6. Defectos topológicos

Para casos donde el director $\hat{n}(\vec{r})$ cambia suavemente su orientación en el espacio, se puede utilizar las ecuaciones de la energía libre para describir al CL. Sin embargo, experimentalmente se observa que una muestra de CL frecuentemente contiene puntos, líneas u hojas donde la orientación del director cambia de manera discontinua, este tipo de defectos en el material son llamados disclinaciones [3, 11, 14]. Los defectos puntuales son los menos comunes, y generalmente se presentan en tubos capilares delgados o en gotas esféricas [11, 8] donde la orientación del director cambia alrededor de un punto. Las disclinaciones de línea se caracterizan por que existe una discontinuidad en la inclinación del director a lo largo de una línea [8]. Una manera de clasificar los defectos de línea es introduciendo el concepto de “intensidad de disclinación m ” [19, 11], para ello primero dibujamos un circuito alrededor del defecto sobre un plano perpendicular a la línea de disclinación y después se recorre el circuito dibujando una flecha en la dirección del director local, si al terminar de recorrer el circuito el director ha rotado en π radianes, entonces tendrá una intensidad de $m = \pm\frac{1}{2}$, dependiendo de si giró en la misma o en dirección contraria al sentido en el cual se recorrió el circuito [19]. Tratar de calcular la energía asociada a los defectos no es fácil, sin embargo, debido a que un cambio abrupto en la orientación preferencial, implica una distorsión en la configuración del director en la vecindad del defecto [8], se puede estudiar la energía elástica asociada al director en la vecindad de un defecto; por ejemplo, sea el plano $x - y$ perpendicular a la línea de disclinación, y sea $\phi(x, y)$ el ángulo que el director hace con el eje x , para el caso de una sola constante elástica, la energía elástica toma la forma [11]:

$$f_d = \frac{1}{2}K(\nabla\theta)^2 \quad (3.70)$$

y al minimizar la energía libre elástica asociada $F_d = \int f_d d\vec{r}$ nos lleva a:

$$\nabla^2\theta = 0 \quad (3.71)$$

de esta manera los directores cerca de un defecto están sujetos a satisfacer la condición anterior.

Describir la creación, evolución o aniquilación de un defecto, no es sencillo desde el punto de vista teórico, sin embargo, muchos autores se han dado a la

tarea de describir la evolución de defectos desde el punto de vista de los métodos numéricos, por ejemplo Denniston, Tóth y Yeomans en la Ref. [7], discuten el problema de evolución de defectos debido a las condiciones de frontera, y en la Ref. [6], describen el problema de los exponentes críticos y su relación con la densidad en el número de defectos a través de funciones de correlación.

Experimentalmente, utilizando polarizadores de luz, los defectos se observan como sistemas de filamentos flexibles y oscuros, donde algunos filamentos parecen estar flotando en el CL, y otros parecen unidos a las paredes que lo confinan [11]; el concepto de defectos es importante porque las impurezas presentes en un CL generan disclinaciones; como ejemplo, cuando se introduce un coloide, éste tiende a orientar al CL en una dirección preferencial alrededor del coloide, dando lugar a una competencia con la dirección impuesta por la alineación del bulto [17]. Por el momento es todo lo que presentaremos referente a defectos en cristales líquidos.

Como resumen, en este capítulo presentamos la teoría para cristales líquidos a partir del parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} , y discutimos todas las implicaciones que tiene sobre la energía libre y su relación con la hidrodinámica del sistema. En el capítulo siguiente describiremos el método de Botzmann como un enfoque alternativo para describir las variables hidrodinámicas de un sistema, donde aplicaremos la teoría de fluidos simples y complejos (fluidos con parámetros de orden) finalizando con su aplicación a algunos flujos sencillos.

Capítulo 4

PARTE NÚMERICA

El problema principal de este capítulo es discutir la evolución hidrodinámica de un CLN utilizando un método numérico que se aplica de manera computacional, conocido como “método de Boltzmann en red”. El problema consiste en determinar como cambian las variables macroscópicas locales como función del tiempo, esto es, obtener: densidad $\rho(\vec{x}; t)$, momentum $\rho\vec{u}(\vec{x}; t)$, flujo de momentum $\rho(\vec{x}; t)\vec{u}(\vec{x}; t)$ etc; y cuando estén presentes, también los parámetros de orden $\phi(\vec{x}; t)$.

Los objetivos de este capítulo son: 1) presentar una descripción acerca de la implementación del método de Boltzmann en red, 2) utilizar este método para describir algunos flujos sencillos como el flujo de Poiseuille y el flujo de un CL nemático; y 3) discutir resultados comparando con la teoría (cuando sea posible).

El origen de los métodos numéricos está relacionado al problema de encontrar el número que más se acerque a un valor esperado, que se obtiene, ya sea al evaluar una ecuación analítica, o que puede ser calculado a partir de resolver un conjunto de ecuaciones bajo ciertas restricciones. Aun para aquellos casos en que existen expresiones analíticas, no siempre es posible obtener un resultado exacto, y lo único que puede hacerse es obtener un resultado aproximado. Algunas veces antes de encontrar una expresión analítica para calcular el valor de una cantidad, es necesario resolver todo un conjunto de ecuaciones, sin embargo, entre más complejo sea el problema más difícil será encontrarla. Por ello, uno termina simplificando un problema hasta quedarse con los casos más sencillos, los cuales permiten darnos una idea acerca de la solución real. Cuando las ecuaciones son muy complejas ó cuando es difícil evaluar una expresión, uno recurre a los métodos numéricos. La forma de atacar a un problema depende de sus constricciones, de ahí la elección del método numérico a utilizar.

El problema de evolución hidrodinámica en general es muy amplio, por el momento nos concentraremos en algunos flujos sencillos para fluidos simples y cristales líquidos nemáticos. Para estudiar como evoluciona un sistema, es necesario considerar todas las constricciones sobre él. Estas pueden estar dadas por: condiciones de frontera, fuerzas de cuerpo (campos externos), fuerzas superficiales

(por ejemplo anclaje superficial), ó incluso considerando a un sistema inmerso en otro (coloides, mezclas), etc. El tipo de constricciones determina como evoluciona un sistema. Por ejemplo, un CL confinado entre dos placas paralelas que inducen distintas orientaciones en el director sobre la superficie, presenta una competencia por la alineación del CL debida al anclaje sobre las superficies; este problema es uno de los casos que tiene solución de manera analítica. Sin embargo, existen otros sistemas más complejos, cuya solución es difícil de encontrar, como es el caso de un colioide en un CL donde la forma de interacción entre el colioide y las moléculas del CL hace que las moléculas se orienten de manera diferente que en ausencia del colioide.

A continuación pasamos a la descripción del método.

4.1. Método de Boltzmann en red

El método de Boltzmann en red sirve para estudiar la hidrodinámica de fluidos a escalas mesoscópicas o macroscópicas, donde el objetivo es obtener las variables físicas locales (densidad, momentum, flujo de momentum, etc.), como función del tiempo sobre todo el espacio. En este método, un sistema físico es discretizado de tal manera que las partículas solo pueden estar en ciertas posiciones, donde el tiempo solo puede cambiar en múltiplos de una unidad conocida como "tiempo de red". La forma del sistema discretizado depende de la dimensión en la que uno este trabajando y de la elección de la malla, como ejemplo, en dos dimensiones se puede construir una malla cuadrada donde los vértices son las posiciones permitidas para las partículas, y para el caso de tres dimensiones se tiene una red compuesta de cubos donde los vértices (nodos) son las posiciones permitidas para las partículas. Existen mallas o redes del tipo hexagonal [25] las cuales no discutiremos aquí.

En un sistema discretizado cada nodo de la malla tiene las mismas cantidades físicas que tiene el sistema original. Por ejemplo, para un fluido simple infinito las cantidades físicas que lo describen son densidad $\rho(\vec{r})$, $\vec{u}(\vec{r})$; ahora, si quiero describir a este fluido utilizando una malla, cada nodo tendrá asociada las mismas cantidades locales ρ y \vec{u} .

En el método de Boltzmann en red, su nombre se debe a que hace uso de la función de distribución de Boltzmann para su construcción [25]. Cuando se discretiza el espacio y el tiempo, también el espacio de velocidades debe ser discretizado. Para cada nodo de la malla con posición $\vec{r} = (x, y, z)$ al tiempo t , con un determinado número de partículas N , existe un número determinado de direcciones \vec{c}_i en las que un nodo intercambia partículas (o momentum) con otro nodo vecino. Esas direcciones coinciden con las direcciones de las velocidades discretizadas, y para cada dirección se construye una función de distribución de partículas $f_{\vec{c}_i}(x, y, z; t)$ que indica la fracción de partículas que puede moverse en la dirección \vec{c}_i . Los vectores \vec{c}_i son las direcciones discretas donde el número de direcciones depende del modelo de red utilizado y de la dimensión del espacio, por ejemplo, en dos dimensiones existe el modelo D2Q9 que permite nueve velocidades discretizadas, y en tres dimensiones existen los modelos D3Q15,

D3Q19, D3Q27 con 15, 19 y 27 velocidades discretizadas respectivamente [25, 2, 18], entre otros.

Las condiciones que deben cumplir las funciones de distribución del sistema discretizado $f_{\vec{c}_i}(x, y, z; t)$ son las mismas condiciones que cumpliría la función de distribución de Boltzmann de un sistema físico continuo, esto es, que sus momentos reproduzcan los momentos hidrodinámicos:

$$\sum_i f_{\vec{c}_i}(\vec{r}; t) = \rho(\vec{r}; t) \quad (4.1)$$

$$\sum_i f_{\vec{c}_i}(\vec{r}; t) \vec{c}_i = \rho(\vec{r}; t) \vec{u}(\vec{r}; t) \quad (4.2)$$

donde ρ y \vec{u} son la densidad y velocidad locales.

Una característica de la malla es que ésta no cambia su estructura conforme pasa el tiempo, los nodos en la malla siempre están fijos, y los cambios en el tiempo se describen a través del intercambio de partículas o de momentum entre nodos vecinos.

Otra de las propiedades que presenta la malla es que ésta se encuentra sometida a las mismas restricciones que el sistema físico que describe, por ejemplo, si el proceso al que esta sometido el sistema físico implica que no hay pérdidas de masa (conservación de masa), entonces la malla también debe conservar masa, o de igual manera, si en el sistema físico no hay procesos disipativos (por viscosidad) entonces su analogo en la malla debe conservar momentum.

Nosotros estamos interesados en sistemas de tres dimensiones, de entre los modelos mas sencillos están el D3Q15 y el D3Q19, donde "3" representan la dimensión del sistema. Ambos modelos son capaces de reproducir la hidrodinámica de un fluido con un alto grado de precisión. Sin embargo, el simple hecho de agregar cuatro distribuciones más (para el D3Q19), hace que el número de calculos aumente al igual que el tiempo computacional de ejecución, es por ello, que decidimos utilizar el modelo D3Q15.

Hasta el momento, solo hemos descrito algunas características de la discretización, ahora describiremos en detalle como implementarla para el modelo D3Q15.

4.1.1. Modelo D3Q15

El modelo D3Q15 consiste de una malla tridimensional (D3) cubica (figura 4.1) en la cual, cada nodo solo puede intercambiar partículas (o momentum) con 14 vecinos. De entre las características de este modelo están que: (1) la distancia entre nodos vecinos es constante, (2) todos los nodos en la malla intercambian información al mismo tiempo (partículas o momentum) y (3) el tiempo que tardán las partículas en ir de un nodo a otro es el mismo, sin importar la dirección en la cual se mueven.

Para un nodo en un instante dado en la posición $\vec{c}_0(0, 0, 0)$, sus 14 vecinos (figura 4.2) se encuentran ubicados en:

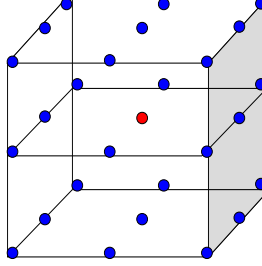


Figura 4.1: Red cúbica usada en el modelo D3Q15.

$$\begin{aligned}
 \vec{c}_1 &= (1, 0, 0), & \vec{c}_2 &= (-1, 0, 0), & \vec{c}_3 &= (0, 1, 0), \\
 \vec{c}_4 &= (0, -1, 0), & \vec{c}_5 &= (0, 0, 1), & \vec{c}_6 &= (0, 0, -1), \\
 \vec{c}_7 &= (1, 1, 1), & \vec{c}_8 &= (-1, -1, -1), & \vec{c}_9 &= (-1, 1, 1), \\
 \vec{c}_{10} &= (1, -1, -1), & \vec{c}_{11} &= (-1, -1, 1), & \vec{c}_{12} &= (1, 1, -1), \\
 & \vec{c}_{13} &= (1, -1, 1), & \vec{c}_{14} &= (-1, 1, -1).
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

Debido a que en cada nodo existen 15 posibles direcciones para el movimiento de sus partículas, la función de distribución en un nodo será una colección de 15 elementos $f(\vec{x}; t) = \{f(\vec{x}; t)_{\vec{c}_i}\}$, donde cada elemento se referirá a la cantidad de partículas en la dirección \vec{c}_i . El problema fundamental en el método de Boltzmann en red es calcular las funciones de distribución como función del tiempo y la posición $f(\vec{x}; t)$; una vez conocida, se pueden reproducir todas las variables hidrodinámicas a través de los momentos de la distribución. La forma de calcular la función de distribución es general para todos los modelos mencionados anteriormente y en la siguiente sección mostraremos como se calcula para el caso de un fluido simple (y en secciones posteriores para CLN uniaxiales).

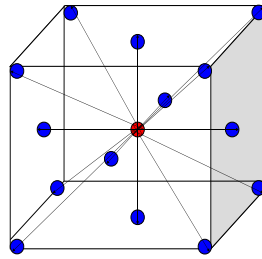


Figura 4.2: Nodo (en rojo) con sus 14 vecinos. Las flechas indican la dirección en la que un nodo intercambia información con otro para el modelo D3Q15.

4.2. Modelo D3Q15 para fluidos simples

En el método de Boltzmann en red el objetivo es calcular la función de distribución de partículas $f(\vec{r}; t)$. Si de alguna manera se conocen las $f(\vec{r}; t)$ a través de sus momentos se pueden encontrar las variables del sistema: $\rho(\vec{x}; t)$ y $u(\vec{x}; t)$. En el modelo D3Q15 cada nodo tiene una colección de 15 elementos (incluyendo $f_{\vec{c}_0}(\vec{r}; t)$):

$$f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t); i = 0, \dots, 14. \quad (4.4)$$

Para calcular $f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)$, tomamos el analogo de la ecuación de Boltzmann del caso continuo (ecuación 2.11), pero ahora en forma discretizada:

$$\frac{\Delta f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)}{\Delta t} = C_{\vec{c}_i} \quad (4.5)$$

donde $\Delta f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)$ significa el cambio en la función debido al arrastre, dado por:

$$\Delta f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) = f_{\vec{c}_i}(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t; t + 1) - f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) \quad (4.6)$$

y $C_{\vec{c}_i}$ representa el operador de colisión de un nodo para la dirección \vec{c}_i . La forma de la ecuación 4.5, permite simular el flujo de las moléculas al moverse de un punto a otro, y el efecto de la colisión.

Al igual que en el caso continuo utilizamos la forma BGK del operador de colisión, dada en el capítulo 2 (ecuación 2.17):

$$C_{\vec{c}_i} = -\frac{f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) - f_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t)}{\tau} \quad (4.7)$$

donde τ es el tiempo característico que tarda la función de distribución $f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)$ en llegar a su equilibrio $f_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t)$. Esta forma del operador de colisión permite recuperar las ecuaciones de hidrodinámica [5, 21], cuando se hace un desarrollo de Taylor para el operador de colisión y para la distribución. Dependiendo del modelo de Boltzmann en red, y al elegir de manera correcta la función de distribución de equilibrio, se encuentra que existe una relación entre la viscosidad cinemática y el tiempo de relajación τ . Para el modelo que estamos utilizando se tiene [25]:

$$\nu = c_s^2 \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{2} \right) \quad (4.8)$$

donde ω es la frecuencia de relajación $\omega = \frac{1}{\tau}$, $c_s^2 = \frac{1}{3}$ es la velocidad del sonido reducida en la red (adimensional), la cual se identifica con la temperatura: $T = c_s^2$ [25].

Función de distribución de equilibrio

Para un gas en un sistema continuo, la función de distribución de equilibrio tiene la forma [25]:

$$f^{eq} = \rho (2\pi v_T^2)^{-D/2} e^{-(\vec{v}-\vec{u})^2/2v_T^2} \quad (4.9)$$

donde D es la dimensión del espacio y v_T es la velocidad térmica definida como $\sqrt{k_B T/m}$, siendo k_B la constante de Boltzmann, m la masa de las partículas, \vec{u} la velocidad hidrodinámica y \vec{v} el vector del espacio de velocidades.

A pesar de que en un sistema continuo la distribución de equilibrio es conocida (para gas ideal), en un sistema discretizado la función de equilibrio es desconocida. Como aproximación se usa un desarrollo en serie de Taylor de una Maxwelliana para números de Mach pequeños M (donde $M = u/v_c$, con v_c la velocidad del sonido). De esta manera, la función de distribución de equilibrio discretizada, a segundo orden en las velocidades toma la forma [5, 21, 25]:

$$f_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t) = \rho w_{\vec{c}_i} \left(1 + \frac{\vec{c}_i \cdot \vec{u}}{c_s^2} + \frac{(\vec{c}_i \cdot \vec{u})^2 - \vec{u}^2}{2c_s^4} \right) \quad (4.10)$$

donde $w_{\vec{c}_i}$ son coeficientes que dependen de \vec{c}_i , y están dados por [25]:

$$w(\|\vec{c}_i\|^2 = 0) = \frac{16}{72}, \quad w(\|\vec{c}_i\|^2 = 1) = \frac{8}{72}, \quad w(\|\vec{c}_i\|^2 = 3) = \frac{1}{72}. \quad (4.11)$$

Una restricción que se impone al calcular las distribuciones de equilibrio $f_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t)$, es que al tomar los momentos de la distribución, se reproduzcan los momentos hidrodinámicos, esto es:

$$\sum_{i=0}^{14} f_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t) = \rho \quad (4.12)$$

$$\sum_{i=0}^{14} f_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t) \vec{c}_i = \rho \vec{u} \quad (4.13)$$

del mismo modo que lo hace la distribución fuera del equilibrio $f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)$:

$$\sum_{i=0}^{14} f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) = \rho \quad (4.14)$$

$$\sum_{i=0}^{14} f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) \vec{c}_i = \rho \vec{u}. \quad (4.15)$$

De las formas discretizadas de la ecuación de Boltzmann (ecs. 4.5 y 4.6) y el operador de colisión BGK (ec. 4.7), la función de distribución f al tiempo $t+1$ puede expresarse como:

$$f_{\vec{c}_i}(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t; t + 1) = f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) - \Delta t \left(\frac{f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) - f_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t)}{\tau} \right). \quad (4.16)$$

Para cerrar la ecuación anterior, basta con utilizar la forma discretizada de la distribución de equilibrio (ec. 4.10).

Dependencia espacial y temporal de la distribución discretizada

Considerando que el tiempo que tardan los nodos en intercambiar partículas con sus nodos vecinos, es el mismo e igual a la unidad $\Delta t = 1$ (independientemente de la distancia de separación), para las distribuciones se tiene:

$$f_{\vec{c}_i}(\vec{x} + \vec{c}_i; t + 1) = f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) - \left(\frac{f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) - f_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t)}{\tau} \right). \quad (4.17)$$

De la ecuación anterior se deduce que: 1) para encontrar las distribuciones al tiempo $t + 1$ es necesario conocer el estado del sistema al tiempo anterior t , y 2) la función de distribución para la posición $\vec{x} + \vec{c}_i$, al tiempo $t + 1$, depende de la función de distribución de un nodo vecino al tiempo anterior t . De esta forma, basta saber el estado del sistema al tiempo t , para saber el estado en cualquier lugar, al tiempo $t + 1$.

Como ejemplo de la aplicación del método de Boltzmann en red, primero implementamos el modelo D3Q15 para reproducir el flujo de Poiseuille, del cual, comprobaremos los resultados numéricos con la solución analítica para los casos estacionario y temporal; y en secciones posteriores discutiremos la implementación del método para sistemas de CLN.

4.3. Flujo de Poiseuille

Esta sección esta dedicada al problema del flujo de Poiseuille. Primero describimos la parte analítica, después presentamos como se implementa de forma numérica utilizando el método de Boltzmann en red, y finalmente compararemos los resultados numéricos con la teoría. El flujo de Poiseuille es un problema cuya solución analítica se conoce de manera exacta, la idea de presentar este problema, es para comprobar la eficiencia del método numérico de Boltzmann en red, para después, analizar otro tipo de sistemas.

4.3.1. Parte analítica

El problema del flujo de Poiseuille consiste en obtener el campo de velocidades de un fluido confinado entre dos placas paralelas (infinitas), separadas por una distancia L , que se encuentra sometido a un gradiente de presión constante.

Estado estacionario y evolución temporal

Para resolver este problema se utilizan las ecuaciones de Navier-Stokes con las suposiciones de que: la viscosidad es constante ($\mu = cte.$), el fluido es incompresible ($\nabla \cdot \vec{u}(\vec{x}) = 0$), y el sistema ha alcanzado el estado estacionario. Con estas consideraciones, la ecuación a resolver (en ausencia de campos externos) es:

$$(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{u} \quad (4.18)$$

Eligiendo el sistema de referencia de tal manera que los planos sean normales al eje z con posiciones $z = 0$ y $z = L$, y que el gradiente de presión coincida con la dirección del eje x , entonces en el equilibrio, la única componente de la velocidad que existe es aquella en la cual actúa el gradiente de presión, y solo dependerá de la cordemada en z (debido al efecto de las placas), esto es:

$$\vec{u}(\vec{x}) = u_x(z) \hat{i} \quad (4.19)$$

$$p(\vec{x}) = p(x) \quad (4.20)$$

donde \hat{i} es el vector unitario que apunta en la dirección del eje x ; con esto se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 u_x(z)}{dz^2} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{dp(x)}{dx} \right). \quad (4.21)$$

Las condiciones de frontera (debido a la viscosidad) sobre las placas son condiciones de no-resbalamiento, dadas como: $u_x(0) = 0$ y $u_x(L) = 0$. La solución de la ecuación anterior es:

$$u_x(z) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{dp(x)}{dx} \right) z(z-L). \quad (4.22)$$

Como ilustración, presentamos la gráfica del perfil de velocidades adimensional para un sistema físico que corresponde a agua. Los valores de las constantes del sistema presentados a continuación son adimensionales, sin embargo, más adelante en esta sección se discute su equivalencia en unidades del sistema internacional. Los valores correspondientes son: viscosidad cinemática $\nu = \frac{1}{3}$ (tomando la densidad como $\rho = 1$), un gradiente de presión pequeño, de valor $\frac{dp(x)}{dx} = -0,001$ y una separación entre las placas de $L = 25$, figura (4.3). El valor máximo de la velocidad $u_{x,max}(z^*)$ se alcanza a la mitad de la distancia entre los planos ($z^* = \frac{L}{2}$), y su valor es:

$$u_{x,max}(z^*) = -\frac{L^2}{8\mu} \left(\frac{dp(x)}{dx} \right) = 0,015625. \quad (4.23)$$

Con esto, la parte estacionaria espacial queda resuelta de forma analítica, sin embargo, en general, describir la evolución temporal de un sistema es un problema complejo debido a la forma de las ecuaciones diferenciales que deben resolverse. Nosotros, tomando el caso particular en que las condiciones iniciales

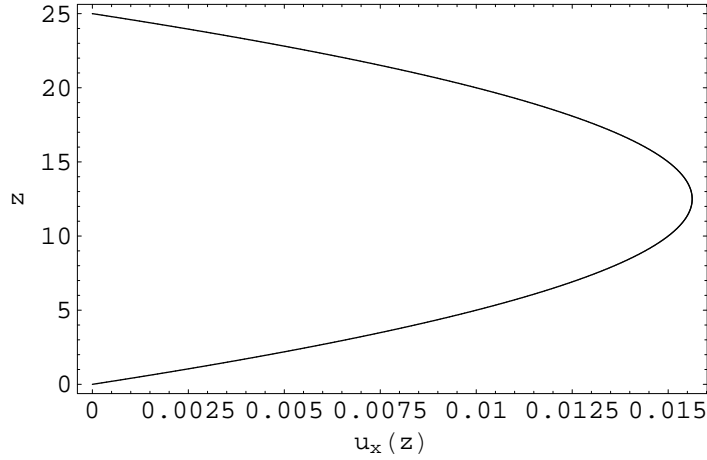


Figura 4.3: Velocidad del fluido en la coordenada x cuando actúa un gradiente de presión constante en esa dirección. Solución analítica en unidades adimensionales.

son constantes ($\rho(t=0)$ y $\vec{u}(t=0)$), resolvemos de forma analítica el problema de evolución temporal.

Solo por simplicidad y sin pérdida de generalidad, elegimos las siguientes condiciones iniciales:

$$\rho(\vec{r}; t=0) = 1 \quad (4.24)$$

$$\vec{u}(\vec{r}; t=0) = \vec{0} \quad (4.25)$$

las cuales dan lugar, a la solución espacial y temporal en serie de Fourier:

$$u_x(z; t) = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} z(z-L) - \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \nu t} \left(\frac{2L^2}{\mu n^3 \pi^3} \right) \frac{dP}{dx} (\cos(n\pi) - 1) \sin\left(\frac{n\pi}{L} z\right) \quad (4.26)$$

donde $\frac{dp}{dx}$ es el gradiente de presión constante.

La ecuación anterior recupera el caso estacionario para tiempos muy grandes (ec. 4.22), debido a que la dependencia temporal está en la exponencial la cual es monótona decreciente. De la misma ecuación se observa que para tiempos pequeños, la solución se comporta como una exponencial que tiende a un valor asintótico. Aunque la solución está dada como una serie de Fourier, existen dos puntos importantes que deben ser mencionados: 1) para $n=1$, el argumento de la exponencial va como $-\nu \frac{\pi^2}{L^2}$ y por lo tanto es el término que más contribuye a la serie y 2) cada coeficiente de la serie va como $\frac{1}{n^3}$, de esta manera entre más grande sea n , menor será la contribución a la solución. Teniendo el segundo argumento en mente (para t constante), el criterio para truncar la serie, se

obtiene al comparar el coeficiente de la serie para el cual la velocidad y él, tienen el mismo orden numérico, esto es:

$$u(z, t_{cte}) \sim \left(\frac{2L^2}{\mu n^3 \pi^3} \right) \frac{dP}{dx} \quad (4.27)$$

por ejemplo, si $u \sim 10^{-3}$, entonces $n \simeq \left(\left(\frac{2L^2}{\mu \pi^3} \right) \frac{dP}{dx} 10^3 \right)^{1/3}$. Este criterio es suficiente para truncar la serie, ya que en él, aun no hemos considerado el producto con la exponencial (negativa).

Con esto concluimos la parte analítica la cual retomaremos cuando comparemos los resultados obtenidos numéricamente.

4.3.2. Parte numérica

En este apartado implementaremos numéricamente el problema de Poiseuille usando el método de Boltzmann en red; para ello volvemos a las ecuaciones del modelo D3Q15 discutidas en la sección anterior. En el problema del flujo de Poiseuille el gradiente de presión es el causante del movimiento, para poder implementar tal efecto en el modelo D3Q15 se debe agregar un término que reproduzca la ganancia de momentum (debido al gradiente de presión).

En el modelo, esto se traduce en modificar las funciones de distribución para que sean capaces de reproducir el cambio de momentum por unidad de tiempo impuesto por el gradiente de presión. En un sistema físico, esto se ve como:

$$\rho \frac{D\vec{u}}{Dt} = -\nabla p \quad (4.28)$$

y en forma discretizada:

$$\rho \frac{\Delta \vec{u}}{\Delta t} = -\nabla p. \quad (4.29)$$

Tomando al gradiente de presión constante y suponiendo que apunta en la dirección x , las ecuaciones anteriores hacen que las funciones de distribución se modifiquen en la forma [25]:

$$f_{\vec{c}_i}^{Poiseuille}(\vec{x}; t) = f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) + \Delta f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) \quad (4.30)$$

donde $f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)$ representa la función de distribución para un fluido simple y $\Delta f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)$ reproduce la ganancia de momentum y esta dada por:

$$\Delta f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) = \frac{dP}{dx} \left(\frac{c_{i,x}}{10} \right) \quad (4.31)$$

donde $c_{i,x}$ representa la componente en x del vector \vec{c}_i . El factor $1/10$ que aparece en la ecuación anterior, es debido a todas las direcciones \vec{c}_i que tienen componente en x distinta de cero y que por lo tanto, contribuyen al gradiente de presión.

Implementación usando el método de Boltzmann en red

Hasta el momento hemos discutido las ecuaciones que nos permiten calcular las distribuciones como función del tiempo y la posición, ahora discutiremos brevemente su implementación.

El primer paso del método consiste en inicializar al sistema, esto equivale a decir cuanto valen las variables del sistema en $t = 0$: $\rho(\vec{r}; t = 0)$ y $\vec{u}(\vec{r}; t = 0)$. Dado que en el método se calcula la evolución de las distribuciones, una vez inicializado el sistema se pueden calcular las distribuciones para $t = 0$ a través de las distribuciones de equilibrio (ec. 4.10), lo cual significa que el estado inicial del sistema era un estado de equilibrio. El siguiente paso es calcular $f(t + 1)$ a través de la ecuación de Boltzmann discretizada (ec. 4.17). El tercer paso consiste en hacer el cambio de las distribuciones según el lugar que le corresponde, esto significa aplicar $f(\vec{x} + \vec{c}_i)$ a través de la ecuación 4.17. En caso de que no existan gradientes de presión, con el paso tres es suficiente, de lo contrario, el último paso es realizar el incremento en la función de distribución $f_{\vec{c}_i} \rightarrow f_{\vec{c}_i} + \Delta f_{\vec{c}_i}$ a través de la ecuación 4.30 (ganancia del momentum debido a la presión).

Parámetros del sistema y transformación de unidades

Antes de iniciar los cálculos numéricos necesitamos imponer las condiciones iniciales sobre el sistema. Nosotros analizaremos dos casos: en el primero, tanto la densidad como la velocidad hidrodinámica tienen valores constantes sobre todo el sistema, y en el segundo, la densidad es constante sobre todo el sistema pero la velocidad depende de la posición. Las dimensiones del sistema y los parámetros que lo determinan serán los mismos en ambos casos y los fijamos a continuación.

Considerando nx , ny y nz como el número de nodos en las direcciones x , y y z respectivamente, para representar un sistema continuo, cuya separación entre las placas es $L = 1\mu m$, tomamos una red de dimensiones $nx = 10$, $ny = 101$ y $nz = 10$ nodos (un total de 10100 nodos), una frecuencia de relajación $\omega = 1,64021$ (la cual da una viscosidad cinemática de 0.0365591) y un gradiente de presión constante $\frac{dp(x)}{dx} = -3,00149 \times 10^{-8}$. Como caso particular, consideraremos que el sistema que queremos describir es metanol ($CH_3 - OH$), el cual a una temperatura de $T = 25^\circ C$ tiene una viscosidad cinemática $\nu_{met} = 6,9153 \times 10^{-7} m^2/s$ y una velocidad para el sonido de $vs_{met} = 1103 m/s$. Para este sistema las unidades de longitud y tiempo del sistema discretizado (la malla) con respecto a su análogo continuo, están dadas por:

$$\Delta t = 1,73899 \times 10^{-12} s = 1,73899 \text{ ps} \quad (4.32)$$

$$\Delta x = 3,32226 \times 10^{-9} m = 3,32226 \text{ nm}. \quad (4.33)$$

Las cuales se obtienen al hacer la equivalencia de unidades, dada por:

$$\Delta x = \frac{L}{N} \quad (4.34)$$

$$\Delta t = \frac{c_s}{vs} \Delta x \quad (4.35)$$

$$\rho = \rho^* \Delta \rho = \rho^* \frac{\Delta m}{(\Delta x)^3} \quad (4.36)$$

donde L es la longitud del sistema a modelar, N el número de nodos que se va a utilizar para representar la longitud L , c_s es la velocidad del sonido en la red, vs es la velocidad del sonido en el fluido, ρ^* es la densidad de un nodo, Δm es la masa en un nodo y ambos son de libre elección (pueden tomarse como la unidad).

4.3.3. Resultados

Condiciones iniciales constantes

El caso que consideramos tiene las siguientes condiciones iniciales (constantes):

$$\rho(\vec{r}; t = 0) = 1 \quad (4.37)$$

$$\vec{u}(\vec{r}; t = 0) = \vec{0}. \quad (4.38)$$

Sujeto al gradiente de presión constante adimensional:

$$\frac{dp(x)}{dx} = -3,00149 \times 10^{-8} \quad (4.39)$$

en la dirección \hat{i} .

El objetivo de implementar este problema numéricamente, es reproducir la evolución temporal de las variables hidrodinámicas (densidad y velocidad), por tanto estamos interesados en obtener el perfil de velocidades y los cambios en la densidad. Para ilustrar el comportamiento del sistema de todos los puntos posibles, solo muestreamos el punto con coordenadas (5,5,56), la principal característica de este punto es que se encuentra a la mitad de la separación entre las placas.

Resultados

Como resultado de nuestra simulación no se registran cambios en la densidad como función del tiempo (dadas las condiciones iniciales constantes).

Para la velocidad, el único cambio se registra en la componente con dirección en el eje x (dirección en la que actúa el gradiente de presión). El comportamiento temporal de u_x se muestra en la gráfica 4.4. La línea en rojo representa el resultado numérico y la línea en azul representa la teoría (ecuación 4.26). De la gráfica se observa que los dos, la teoría y el resultado numérico coinciden muy bien. Al inicio la velocidad tiene un valor de cero y crece rápidamente, cuando $t \approx 1,5\mu s$ su valor cambia lentamente, tendiendo a un valor constante de $u_x = 2m/s$. Para $t \approx 2,0\mu s$ la velocidad no presenta más cambios numéricos

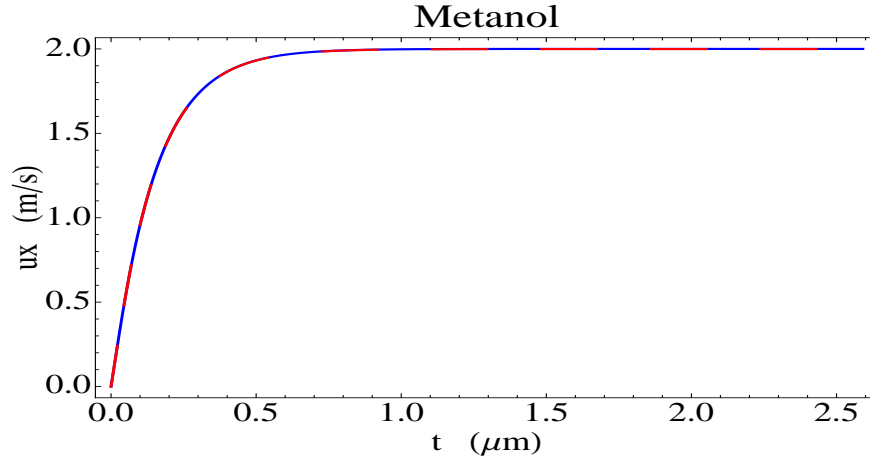


Figura 4.4: Coordenada x de la velocidad como función de tiempo. Para el punto de coordenadas $\vec{r} = (5, 5, 56)$.

significativos, por lo tanto, podemos decir que el sistema en la velocidad, ha alcanzado su estado estacionario. Con respecto a las otras componentes (en y y z), la velocidad se mantiene constante, con un valor de cero, por tanto no mostramos sus gráficas.

En cuanto a dependencia espacial, comparamos el resultado numérico con la teoría cuando el sistema ha alcanzado el estado estacionario ($t \approx 2\mu s$). En la gráfica 4.5 se presenta la velocidad como función de la posición en el eje y (las fronteras están sobre este eje). De la gráfica se observa que la velocidad presenta un perfil parabólico para la velocidad en la componente x (tal como se esperaba). Los puntos rojos corresponden al resultado numérico y la línea continua a la teoría (ecuación 4.22).

De la gráfica se observa como la parte numérica reproduce el perfil parabólico de velocidades que predice la teoría. Una forma de comparar la precisión del resultado numérico es a través del error absoluto, definido como:

$$\Delta u_x = \left(\frac{u_t - u_n}{u_n} \right) 100 \quad (4.40)$$

donde u_t representa el valor de la velocidad que da la teoría, y u_n representa el valor de la velocidad que se obtiene numéricamente. En la figura 4.6 se muestra la gráfica del error como función de la posición en el eje y . De la gráfica se observa que el error a la mitad de la separación entre las placas es mínimo, y aumenta conforme uno se aproxima a las fronteras ($y = 0$ y $y = L$). El error máximo es menor al 0,4% y se obtuvo para nuestro sistema de interés, con la discretización mencionada. Un error tan pequeño indica que el método arroja resultados numéricos muy precisos. Lo cual avala su fiabilidad.

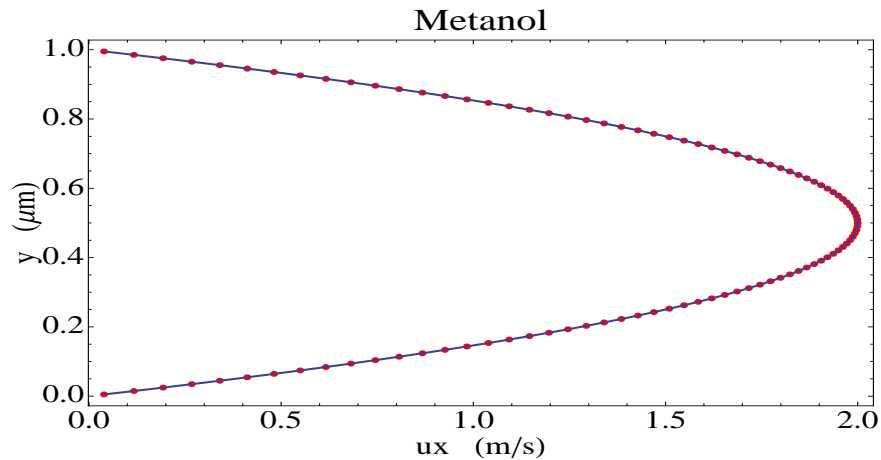


Figura 4.5: Magnitud de la velocidad como función de y . La línea continua representa la parte analítica y los puntos en rojo el resultado numérico.

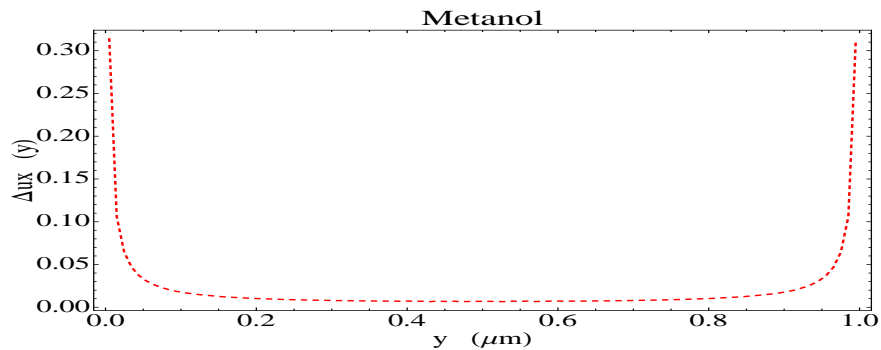


Figura 4.6: Error absoluto de la velocidad como función de la posición.

4.4. Fluido simple sin fronteras

Una vez validados los resultados que arroja el método numérico de Boltzmann en red, pasamos a estudiar el caso de un fluido simple con otras condiciones, iniciales y de frontera.

Supongamos que tenemos un fluido simple homogéneo y sin confinar, que experimenta una ligera perturbación, por ejemplo una perturbación en forma de onda senoidal. Al principio, la perturbación modificará los valores de las variables del sistema, y debido a los efectos viscosos, la perturbación se ira amortiguando conforme pasa el tiempo, hasta que el sistema se vuelva homogéneo.

Si a dos sistemas diferentes se les somete a la misma perturbación, ¿qué sucederá en cada sistema?, ¿en qué sistema desaparecerá primero la perturbación?, ¿la perturbación modificara a las variables del sistema de la misma manera?.

Para poder contestar esas preguntas, tendríamos que resolver las ecuaciones de hidrodinámica para un fluido simple con las condiciones iniciales impuestas, lo cual no es sencillo. Es por ello, que usaremos el método de Boltzmann en red para contestarlas.

4.4.1. Condiciones iniciales y parámetros del sistema

Para responder las preguntas anteriores trabajaremos con tres sistemas que tienen parámetros diferentes, todos sometidos a la misma perturbación. Primero comenzamos describiendo las condiciones iniciales y la forma de la perturbación.

En unidades del sistema discretizado (la red o malla), la densidad es la misma para todos los sistemas y tiene un valor de $\rho = 1$. Al inicio, todos los sistemas se mueven con igual velocidad $\vec{u} = (2 \text{ m/s}) \hat{i}$, y se someten a una perturbación en la velocidad de la forma $\vec{u}_p = 0,2 \text{ Sin} \left(2\pi \frac{(x-1)}{nx} \right) \hat{i}$. nx representa el número de nodos con los cuales se discretiza al sistema, y en nuestro caso $nx = 20$. Aunque la perturbación es una onda, el valor máximo de la perturbación corresponde a un 10%, del valor promedio de la velocidad del sistema. Un esbozo del sistema al tiempo inicial, se muestra en la figura 4.7.

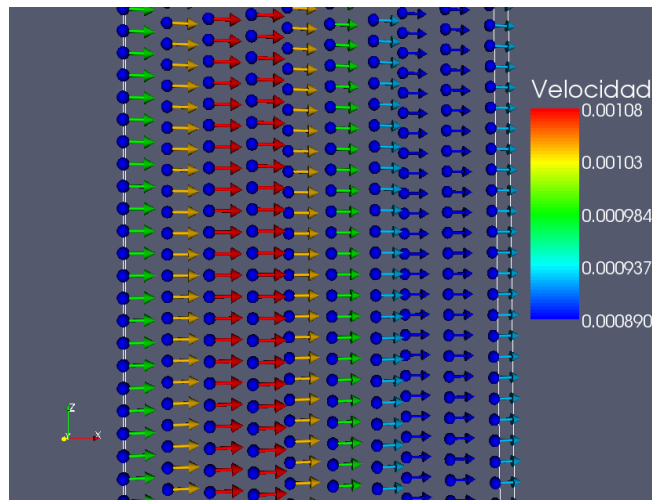


Figura 4.7: Sistema discretizado en $t=0$. Las esferitas en azul representan la densidad de masa y las flechas en color el campo de velocidades, el color se refiere a la magnitud de la velocidad.

Aunque las condiciones iniciales son las mismas para los sistemas, la principal diferencia está en los parámetros que los caracterizan. Los tres sistemas que modelaremos son: acetona ($CH_3(CO)CH_3$), agua (H_2O) y metanol ($CH_3 - OH$). Sus parámetros se muestran a continuación:

Sistema	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\mu (cp)$	$\nu \left(\frac{cm^2}{s} \right)$	$T (^\circ C)$
---------	--------------------------------------	------------	-------------------------------------	----------------

Agua	1	1	0.010	20
Metanol	0.791	0.55	0.007	25
Acetona	0.790	0.32	0.004	25.

Aunque en la lista anterior aparece la temperatura, en nuestros cálculos se le considera constante.

4.4.2. Resultados

En $t = 0$ se perturban los sistemas anteriores en la velocidad, con $\vec{u}_p = 0,2 \text{ Sin} \left(2\pi \frac{(x-1)}{nx} \right) \hat{i}$. Estamos interesados en seguir la evolución temporal de las variables del sistema, en especial para la densidad, ya que al inicio era la misma en cada punto del sistema. Para seguir los cambios en las variables, nos fijamos en un punto característico del sistema, por ejemplo, el punto en el cual la amplitud de la perturbación inicial es cero. De la figura 4.8 se observa que al principio el valor de la velocidad oscila alrededor de $u = 2 \text{ m/s}$ y en aproximadamente $t = 10 \text{ ns}$, deja de cambiar recuperando el valor promedio inicial de la velocidad del sistema. Aunque la figura 4.8 solo muestra los cambios para el sistema agua, el comportamiento es el mismo para los otros dos sistemas.

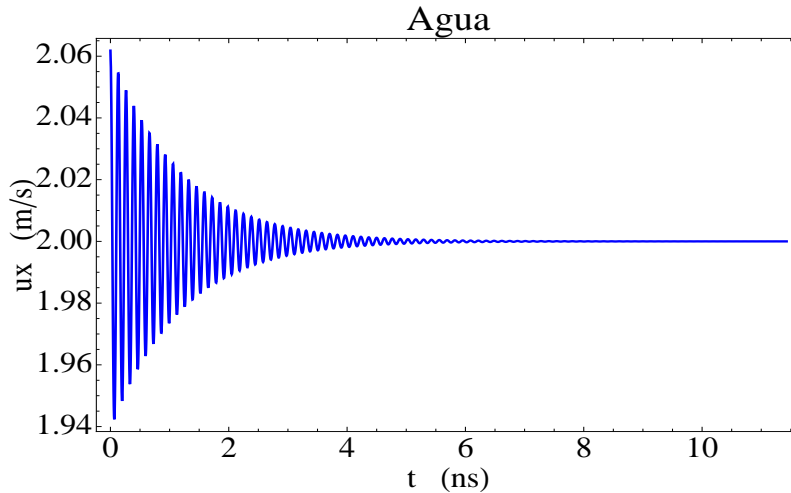


Figura 4.8: Evolución temporal de la densidad en el agua. Al principio oscila, pero después recupera el valor inicial de la velocidad del sistema.

El caso de la densidad se muestra en la figura 4.9 para el agua (el comportamiento es el mismo para los otros sistemas). A diferencia del flujo de Poiseuille en el cual la densidad no cambia en el tiempo, para este sistema, dadas las condiciones iniciales, se presentan cambios. Al principio la densidad oscila alrededor del valor promedio (la densidad promedio del sistema) y conforme pasa el tiempo esa oscilación desaparece, y se recupera el valor inicial.

De las gráficas, al observar el tiempo en el cual, ambas variables dejan de cambiar su valor, se puede concluir que el tiempo de relajación del sistema es de aproximadamente $t \approx 10$.

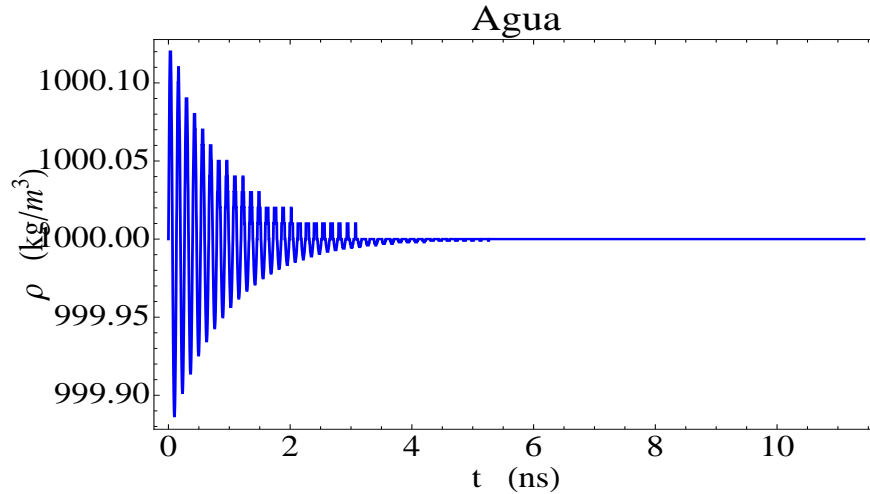


Figura 4.9: Evolución temporal de la velocidad para el agua. Al principio oscila, pero después recupera el valor inicial de la densidad promedio del sistema.

Aunque el comportamiento para todos los sistemas es el mismo, debemos determinar que parámetros influyen más en la evolución del sistema. Una forma para comparar, en que sistema se presentan con mayor intensidad los cambios, es midiendo las variaciones con respecto a un valor de referencia, en nuestro caso analizaremos en que porcentaje se dan los cambios en la densidad como función del tiempo. Definimos la variación porcentual como:

$$\Delta\rho (\%) = \frac{\rho(t_0) - \rho(t)}{\rho(t_0)} 100. \quad (4.41)$$

En la figura 4.10 se muestran las variaciones porcentuales en la densidad para los tres sistemas. De la gráfica se pueden obtener varios resultados: 1) las variaciones en la densidad son menores al 0,02% para la perturbación dada. 2) Aunque todos los sistemas presentan oscilaciones, al principio, la amplitud de oscilación es menor para el agua, y de la misma magnitud para el metanol y la acetona. Al observar los valores de los parámetros de cada sistema, se concluye que el responsable del tamaño en la oscilación es la densidad, entre más denso sea el sistema menor será la amplitud de oscilación. 3) El tiempo en que se amortigua la oscilación es diferente para todos, para el agua se obtiene el menor y para la acetona se obtiene el mayor, y otra vez, al observar los valores de los parámetros de cada sistema, se concluye que el responsable es la viscosidad dinámica, entre más viscoso sea el sistema, menor será el tiempo en que se apague la perturbación. Dado que las variaciones en la densidad son muy

pequeñas, para fines prácticos se le puede considerar como constante (dado el tamaño de la perturbación).

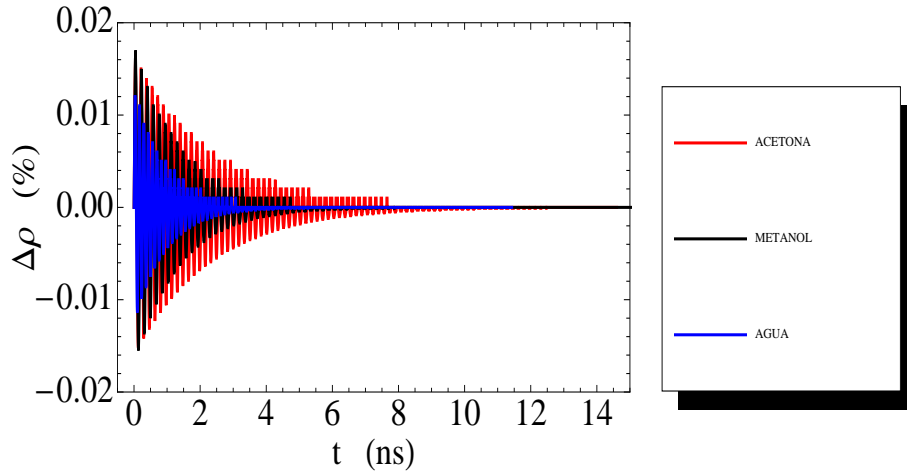


Figura 4.10: Variaciones porcentuales de la densidad para los tres sistemas, como función del tiempo. La gráfica corresponde a los cambios para el mismo punto en cada sistema.

Con esto concluimos el método de Boltzmann en red para un fluido simple, y a continuación discutimos su implementación en un sistema más complejo, a saber, el caso de cristales líquidos nemáticos uniaxiales.

4.5. Método de Boltzmann en red para cristales líquidos nemáticos

En esta sección implementaremos el método de Boltzmann en red para un cristal líquido nemático uniaxial. Primero daremos la descripción de como implementarlo numéricamente y después lo aplicaremos a un sistema sujeto a condiciones de frontera periódicas en sus variables.

Existen distintos métodos de Boltzmann en red para cristal líquido, como el desarrollado por Spencer y Care [24], en el cual se pueden describir propiedades del sistema como la quiralidad, flexoelectricidad entre otras; o el desarrollado por Denniston, Marenduzzo y Orlandini [1], en el cual se describe al parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} a través de la energía libre, considerando la existencia de campos externos como el eléctrico y magnético, además de la posibilidad de incluir el efecto de anclaje superficial. Por el momento, nuestro objetivo es estudiar la evolución de las variables hidrodinámicas y solo utilizamos el enfoque desarrollado por Denniston, et al [1].

4.5.1. Modelo D3Q15 para cristales líquidos nemáticos

Como hemos visto antes, el método de Boltzmann en red se basa en el cálculo de funciones de distribución en una malla como función del tiempo, para que a través del cálculo de sus momentos se puedan obtener las variables locales del sistema. Para un fluido simple en la aproximación del continuo, a partir de $f(\vec{x}, \vec{v}; t)$ se obtienen $\rho(\vec{x}; t)$ y $\vec{p}(\vec{x}; t)$; y en la forma discretizada el problema es calcular las $f_{\vec{c}_i}(\vec{x}, \vec{v}; t)$.

Para generalizar el método de Boltzmann en red a sistemas más complejos donde existen parámetros de orden, como en el caso de CL, se construye una función auxiliar que sirve para calcular el parámetro de orden asociado al sistema. Por lo tanto, para sistemas complejos, en nuestro caso cristales líquidos, es necesario calcular dos funciones tales que sus momentos permitan obtener las variables del sistema, en el caso hidrodinámico, las variables ρ , \vec{u} y el parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} .

Cuando se trata de un cristal líquido, la segunda función auxiliar que se construye es un tensor $G(\vec{x}, \vec{v}; t)$ y a partir de sus momentos, se deben calcular los momentos hidrodinámicos de tensor de alineación \mathbf{Q} . La función $G(\vec{x}, \vec{v}; t)$ no es igual a la función de distribución de orientación de las moléculas de CL que se discutió en el capítulo 3, ya que esa es una función escalar, y la $G(\vec{x}, \vec{v}; t)$ que aquí se construye es solo una cantidad auxiliar.

A partir de la función auxiliar $G(\vec{x}, \vec{v}; t)$ y de la distribución $f(\vec{x}, \vec{v}; t)$ se construye el método de Boltzmann en red para cristales líquidos nemáticos uniaxiales, en el modelo D3Q15 [1].

En su forma discretizada, las funciones $f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)$ y $\mathbf{G}_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)$ en una malla deben reproducir los momentos hidrodinámicos:

$$\rho = \sum_{i=0}^{14} f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) \quad (4.42)$$

$$\rho \vec{u} = \sum_{i=0}^{14} f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) \vec{c}_i \quad (4.43)$$

$$\mathbf{Q} = \sum_{i=0}^{14} \mathbf{G}_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) \quad (4.44)$$

donde las \vec{c}_i son las direcciones en las que pueden moverse las partículas en la malla, y son las mismas que se usaron para el fluido simple, dadas en la ecuación 4.3.

La forma de calcular la evolución de $f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)$ y $\mathbf{G}_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t)$ es a través de la ecuación de Boltzmann (ec. 2.11), discretizando sobre una malla. Las ecuaciones de Boltzmann correspondientes son:

$$f_{\vec{c}_i}(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t; t + \Delta t) - f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) = C_{f_{\vec{c}_i}}(\{f_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t) \quad (4.45)$$

$$\mathbf{G}_{\vec{c}_i}(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t; t + \Delta t) - \mathbf{G}_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) = C_{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}}(\{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t). \quad (4.46)$$

donde se ha tomado $\Delta t = 1$. Ahora utilizamos la forma discretizada del operador BGK para el operador de colisión [1]:

$$C_{f_{\vec{c}_i}}(\{f_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t) = -\frac{1}{\tau_f} \{f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) - f_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t)\} + p_{\vec{c}_i}(\{f_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t) \quad (4.47)$$

$$C_{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}}(\{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t) = -\frac{1}{\tau_g} \{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) - \mathbf{G}_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t)\} + \mathbf{M}_{\vec{c}_i}(\{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t) \quad (4.48)$$

donde τ_f y τ_g son los tiempos de relajación para las distribuciones $f_{\vec{c}_i}$ y $\mathbf{G}_{\vec{c}_i}$ respectivamente; los términos de forzamiento $p_{\vec{c}_i}(\{f_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t)$ y $\mathbf{M}_{\vec{c}_i}(\{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t)$ deben ser tales que sus momentos den:

$$\sum_{i=0}^{14} p_{\vec{c}_i} = 0, \quad \sum_{i=0}^{14} p_{\vec{c}_i} \vec{c}_{i,\alpha} = \partial_\beta \tau_{\alpha\beta}, \quad \sum_{i=0}^{14} p_{\vec{c}_i} \vec{c}_{i,\alpha} \vec{c}_{i,\beta} = 0 \quad (4.49)$$

$$\sum_{i=0}^{14} \mathbf{M}_{\vec{c}_i} = \hat{\mathbf{H}}, \quad \sum_{i=0}^{14} \mathbf{M}_{\vec{c}_i} \vec{c}_{i,\alpha} = \left(\sum_{i=0}^{14} \mathbf{M}_{\vec{c}_i} \right) u_\alpha. \quad (4.50)$$

$\hat{\mathbf{H}}$ se define como:

$$\hat{\mathbf{H}} = \mathbf{S}(\mathbf{W}, \mathbf{Q}) + \Gamma \mathbf{H} \quad (4.51)$$

donde $\mathbf{S}(\mathbf{W}, \mathbf{Q})$, Γ y \mathbf{H} están dados en el capítulo 3, y $\tau_{\alpha\beta}$ son las componentes del tensor de los esfuerzos. Al igual que en el caso de fluido simple, con la elección correcta de las funciones de equilibrio se pueden reproducir las ecuaciones de hidrodinámica para cristal líquido dadas en el capítulo 3, en el régimen de pequeños números de Mach. Una restricción sobre las funciones de equilibrio es que sus momentos reproduzcan los momentos hidrodinámicos, esto es:

$$\sum_{i=0}^{14} f_{\vec{c}_i}^{eq} = \rho, \quad \sum_{i=0}^{14} f_{\vec{c}_i}^{eq} \vec{c}_i = \rho \vec{u}, \quad \sum_{i=0}^{14} f_{\vec{c}_i}^{eq} \vec{c}_{i,\alpha} \vec{c}_{i,\beta} = -\sigma_{\alpha\beta} + \rho u_\alpha u_\beta \quad (4.52)$$

y

$$\sum_{i=0}^{14} \mathbf{G}_{\vec{c}_i}^{eq} = \mathbf{Q}, \quad \sum_{i=0}^{14} \mathbf{G}_{\vec{c}_i}^{eq} \vec{c}_{i,\alpha} = \mathbf{Q} u_\alpha, \quad \sum_{i=0}^{14} \mathbf{G}_{\vec{c}_i}^{eq} \vec{c}_{i,\alpha} \vec{c}_{i,\beta} = \mathbf{Q} u_\alpha u_\beta. \quad (4.53)$$

Con las restricciones anteriores, tomando un desarrollo cuadrático en la velocidad hidrodinámica para pequeños números de Mach, las funciones de equilibrio toman la forma [1]:

$$f_{\vec{c}_i}^{eq} = A_s + B_s (\vec{u} \cdot \vec{c}_i) + C_s (\vec{u} \cdot \vec{u}) + D_s (\vec{u} \cdot \vec{c}_i) (\vec{u} \cdot \vec{c}_i) + (\vec{c}_i \mathbf{E}_s) \cdot \vec{c}_i \quad (4.54)$$

$$\mathbf{G}_{\vec{c}_i}^{eq} = \mathbf{J}_s + \mathbf{K}_s (\vec{u} \cdot \vec{c}_i) + \mathbf{L}_s (\vec{u} \cdot \vec{u}) + \mathbf{N}_s (\vec{u} \cdot \vec{c}_i) (\vec{u} \cdot \vec{c}_i). \quad (4.55)$$

Para que los términos de forzamiento satisfagan las ecuaciones 4.44 y 4.45, basta con que tengan la forma:

$$p_{\vec{c}_i} = T_s (\nabla \tau^T) \cdot \vec{c}_i = T_s \partial_\beta \tau_{\alpha\beta} \vec{c}_{i,\alpha} \quad (4.56)$$

$$\mathbf{M}_{\vec{c}_i} = \mathbf{R}_s + \mathbf{S}_s (\vec{u} \cdot \vec{c}_i), \quad (4.57)$$

aquí el subíndice s indica que las constantes solo dependen de la magnitud de los vectores \vec{c}_i , donde $s = 0$ significa $\|\vec{c}_i\| = 0$, $s = 1$ significa $\|\vec{c}_i\| = 1$, $s = 2$ significa $\|\vec{c}_i\| = \sqrt{3}$, y τ representa la parte antisimétrica del tensor de esfuerzos dada en el capítulo 3.

Las constantes que aparecen en las ecuaciones anteriores se calculan pidiendo que se satisfaga el conjunto de ecuaciones 4.37-4.39 y toman los valores [1]:

$$\left\{ \begin{array}{l} A_2 = -\frac{1}{10} (Tr (\frac{1}{3}\sigma)), \quad A_1 = A_2, \quad A_0 = \rho - 14A_2 \\ B_2 = \frac{1}{24}\rho, \quad B_1 = 8B_2 \\ C_2 = -\frac{1}{24}\rho, \quad C_1 = 2C_2, \quad C_0 = -\frac{2}{3}\rho \\ D_2 = \frac{1}{16}\rho, \quad D_1 = 8D_2 \\ \mathbf{E}_2 = \frac{1}{16} (-\sigma + Tr (\frac{1}{3}\sigma) \mathbf{I}), \quad \mathbf{E}_1 = 8\mathbf{E}_2 \\ \mathbf{J}_0 = \mathbf{Q}, \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{24}\mathbf{Q}, \quad \mathbf{K}_1 = 8\mathbf{K}_2 \\ \mathbf{L}_2 = -\frac{1}{24}\mathbf{Q}, \quad \mathbf{L}_1 = 2\mathbf{L}_2, \quad \mathbf{L}_0 = -\frac{2}{3}\mathbf{Q} \\ \mathbf{N}_2 = \frac{1}{16}\mathbf{Q}, \quad \mathbf{N}_1 = 8\mathbf{N}_2 \\ \mathbf{R}_2 = \frac{1}{15}\hat{\mathbf{H}}, \quad \mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_2 \\ \mathbf{S}_2 = \frac{1}{24}\hat{\mathbf{H}}, \quad \mathbf{S}_1 = 8\mathbf{S}_2 \\ T_2 = \frac{1}{24}, \quad T_1 = 8T_2 \end{array} \right. \quad (4.58)$$

Una vez calculados los operadores de colisión (ec. 4.42 y 4.43) se pueden obtener las funciones $f_{\vec{c}_i}$ y $G_{\vec{c}_i}$ a partir de 4.40 y 4.41. Sin embargo, para mejorar la estabilidad numérica se utiliza un enfoque diferente para la ecuación de Boltzmann [1], donde se introduce una forma del tipo predictor-corector para el operador de colisión dada como:

$$f_{\vec{c}_i}(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t; t + \Delta t) - f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) = \frac{1}{2} \Delta t [C_{f_{\vec{c}_i}}(\{f_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t) + C_{f_{\vec{c}_i}}(\{f_{\vec{c}_i}^*\}, \vec{x}; t^*)] \quad (4.59)$$

$$\mathbf{G}_{\vec{c}_i}(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t; t + \Delta t) - \mathbf{G}_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) = \frac{1}{2} \Delta t [C_{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}}(\{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t) + C_{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}}(\{\mathbf{G}_{\vec{c}_i}^*\}, \vec{x}; t^*)] \quad (4.60)$$

donde $f_{\vec{c}_i}^*$ y $\mathbf{G}_{\vec{c}_i}^*$ se calculan utilizando 4.40 y 4.41, esto es:

$$f_{\vec{c}_i}^*(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t; t^*) = f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) - \frac{1}{\tau_f} \{f_{\vec{c}_i}(\vec{x}; t) - f_{\vec{c}_i}^{eq}(\vec{x}; t)\} + p_{\vec{c}_i}(\{f_{\vec{c}_i}\}, \vec{x}; t) \quad (4.61)$$

$$\mathbf{G}_{\vec{c}_i}^* (\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t; t^*) = \mathbf{G}_{\vec{c}_i} (\vec{x}; t) - \frac{1}{\tau_g} \{ \mathbf{G}_{\vec{c}_i} (\vec{x}; t) - \mathbf{G}_{\vec{c}_i}^{eq} (\vec{x}; t) \} + \mathbf{M}_{\vec{c}_i} (\{ \mathbf{G}_{\vec{c}_i} \}, \vec{x}; t). \quad (4.62)$$

De esta manera, utilizando las ecuaciones 4.54 y 4.55, se pueden calcular $f_{\vec{c}_i}^*$ y $\mathbf{G}_{\vec{c}_i}^*$ al tiempo $t + 1$ a través de $f_{\vec{c}_i}^*$ y $\mathbf{G}_{\vec{c}_i}^*$ (ecuaciones anteriores) y de las funciones de equilibrio (4.49 y 4.50). Al igual que para un fluido simple, el método de Boltzmann en red para CL se reduce a conocer el valor de las funciones $f_{\vec{c}_i}$ y $\mathbf{G}_{\vec{c}_i}$ al tiempo t , para poder calcular sus valores al tiempo $t + 1$ ($\Delta t = 1$).

4.6. Cristal líquido nématico sin fronteras

4.6.1. Parte numérica

A continuación utilizando el método de Boltzmann en red calcularemos la evolución de un sistema de cristal líquido nématico uniaxial infinito con condiciones de frontera periódicas en sus variables.

La forma en que se simula al sistema infinito considerando condiciones periódicas es imponiendo que en cada dirección en los ejes coordenados, el valor que toman las variables del sistema se repita después de recorrer una cierta longitud; esto es, si $\phi(x)$ y nx es el número de nodos en la dirección x entonces $\phi(x) = \phi(x + nx)$. Para el caso que trabajaremos, la densidad ρ tiene condiciones iniciales homogéneas y las demás variables son inhomogéneas sobre el sistema. El objetivo es analizar la respuesta y evolución de las variables del sistema, así como también la relación entre ellas.

Inicialización

Las dimensiones de la malla que usamos para simular al sistema son: $nx = 10$, $ny = 5$ y $nz = 5$. Para los parámetros usamos: $\omega_f = 1,0/0,56$, $\omega_G = 1,0/0,56$, $\xi = 0,8$, $\Gamma = 0,33775$, $\kappa = 0,05$, $A = 1$ y $U = 3,5$. Estos valores adimensionales corresponden a un nématico de bajo peso molecular.

Los valores iniciales para el parámetro de orden escalar S y para el director \hat{n} son:

$$S = 0,2 + 0,01 \sin \left(\frac{2\pi(x-1)}{nx} \right) \quad (4.63)$$

$$\hat{n} = (0, 0, 1) \quad (4.64)$$

Para la densidad ρ proponemos condiciones iniciales constantes y para la velocidad \vec{u} proponemos una perturbación en forma de onda senoidal:

$$\rho(\vec{r}; 0) = 1 \quad (4.65)$$

$$\vec{u}(\vec{r}, 0) = 0,01\hat{i} + 0,001 \sin\left(\frac{2\pi(x-1)}{nx}\right)\hat{i}. \quad (4.66)$$

Usualmente, la forma en ondas para las variables físicas de un sistema son utilizadas como perturbaciones para analizar la estabilidad, donde la amplitud de la onda es pequeña comparada con el valor promedio.

Aunqu inicialmente para cualquier punto del sistema el director apunta en la misma dirección, el parámetro de orden escalar es inhomogéneo y se encuentra lejos de su valor de equilibrio. Cuando el sistema esta en equilibrio, el parámetro de orden escalar S debe tomar el valor que determina el potencial U (aquel valor que minimiza la energía), que de acuerdo a lo visto en el capítulo anterior (ec. 3.37) el valor que le corresponde es:

$$S_{eq.} = 0,6159625. \quad (4.67)$$

Al inicializar en esta manera al parámetro de orden escalar $S(t=0)$, y al elegir $U = 3,5$ para el potencial nemático, estamos simulando la transición de la fase isotrópica a la nemática a temperatura constante, efecto que se conoce como “templado”.

4.6.2. Resultados

La malla usada para la simulación es de 250 nodos, sin embargo, solo mostramos los resultados para el punto medio del sistema el cual tiene coordenadas (5,2,2), debido a que el comportamiento temporal en cada punto del sistema resulta ser el mismo, además de que todas las variables toman valores constantes en el equilibrio.

Primero analizamos la evolución del parámetro de orden escalar S , que se muestra en la figura 4.11. De la gráfica se observa que el parámetro de orden S parte de su valor inicial $S = 0,2$, crece de manera monótona hasta $t \approx 15$ y después continua creciendo pero de forma más lenta hasta alcanzar un valor constante de $S = 0,615963$ en $t \approx 50$. Este valor que se obtiene para el parámetro de orden tiene un error del $5 \times 10^{-5} \%$ ($(S_{eq.} - S_{num.}) \times 100$) comparado con el valor teórico esperado (ec. 4.62).

Los resultados para la densidad y velocidad se muestran en las figuras 4.12 y 4.13. Solo presentamos los cambios en la componente en x de la velocidad, ya que en las demás coordenadas los valores son constantes e iguales a cero (como en el flujo de Poiseuille para el fluido simple).

La densidad que inicialmente era constante presenta oscilaciones alrededor del valor promedio ($\rho = 1$) y conforme pasa el tiempo la oscilación decae al valor inicial. La amplitud máxima de oscilación no supera el valor de 1,001 y comparado con el valor inicial de la densidad, equivale a un cambio del 0,1%. En pocas palabras, la densidad solo se perturba y se comporta como si fuera constante, ya que sus cambios son muy pequeños. Para $t \approx 50$ la densidad deja de oscilar y recupera su valor inicial constante sobre todo el sistema ($\rho = 1$), por lo tanto tomamos ese tiempo como el tiempo de relajación de la densidad.

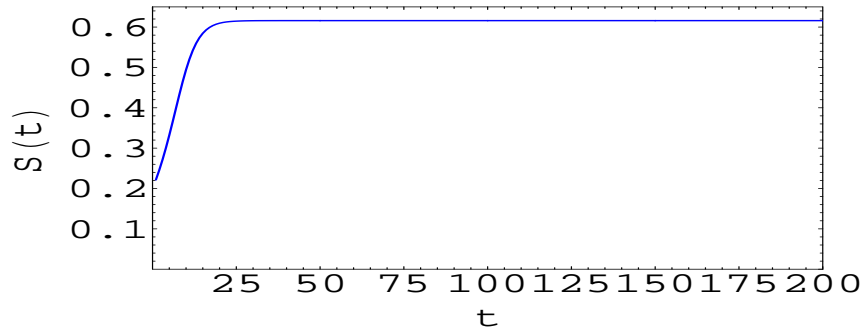


Figura 4.11: Parámetro de orden escalar S como función de tiempo, para el punto de coordenadas $\vec{r} = (2, 2, 5)$.

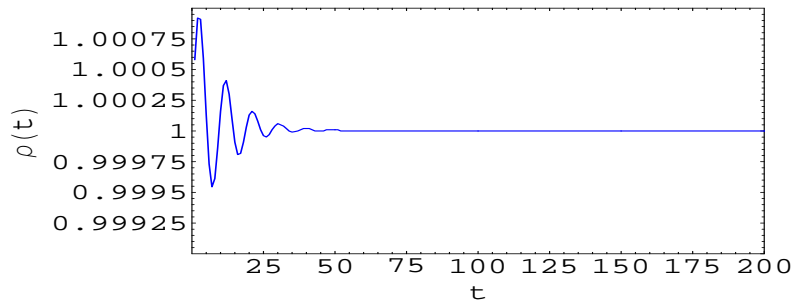


Figura 4.12: Densidad como función de tiempo. Para el punto de coordenadas $\vec{r} = (2, 2, 5)$.

Con respecto a la velocidad, de la gráfica 4.13 se observa el mismo comportamiento oscilatorio decreciente que en la densidad, el cual se esperaba debido a las condiciones iniciales inhomogéneas. Para este caso, el valor de la amplitud máxima de oscilación es aproximadamente el 13% del valor promedio de la velocidad, y al pasar el tiempo, la oscilación decrece hasta que en $t \approx 50$ recupera su valor promedio sobre todo el sistema ($u = 0,01$), tiempo que tomaremos como el tiempo de relajación para la velocidad.

Si definimos a T como el tiempo de relajación (tiempo en el cual las variables ya no sufren cambios) entonces las variables ρ , \vec{u} y S presentan el mismo tiempo de relajación, y de las gráficas se observa que es $T \approx 50$.

Comparando el comportamiento temporal de las variables del sistema para los flujos de Pouiseuille y de CLN, ambos con condiciones iniciales inhomogéneas, se observa que en el primero la densidad tiene un tiempo de relajación mucho menor al de la velocidad, a diferencia del caso de CL donde todas las variables presentan el mismo tiempo de relajación (para el sistema que uti-

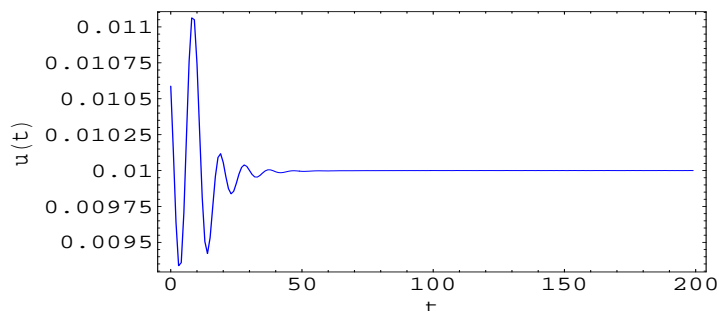


Figura 4.13: Parámetro de orden escalar S como función de tiempo. Para el punto de coordenadas $\vec{r} = (2, 2, 5)$.

lizamos).

Comparando el flujo de Poiseuille (FP) con el caso de CLN con condiciones periódicas de frontera, se pueden notar ciertas similitudes y ciertas diferencias: 1) en el FP cuando las condiciones iniciales eran constantes en ρ y \vec{u} (pero existía un gradiente de presión), la evolución temporal de la velocidad seguía un comportamiento exponencial (graf. 4.4), ahora, analizando la curva que describe el parámetro de orden escalar S (figura 4.11), ésta parece tener el mismo comportamiento exponencial. Para la velocidad la causa del comportamiento exponencial es por el gradiente de presión y las fronteras, mientras que en el parámetro de orden, el causante es el potencial nemático U , 2) en el FP cuando las condiciones iniciales eran inhomogéneas, para la densidad ρ y la velocidad \vec{u} se presentaban distintos tiempos de relajación entre las variables, sin embargo en el CLN con las condiciones iniciales utilizadas, todas las variables presentan el mismo tiempo de relajación y 3) en ambos casos, el FP con condiciones iniciales inhomogéneas y el de CLN, la densidad presenta oscilaciones cuya amplitud máxima equivale al 0,1% del valor promedio.

4.7. Cristal líquido nemático confinado

En la sección anterior analizamos que pasa con un sistema de CL que no está confinado. Ahora, veremos que sucede con un CL confinado por dos placas paralelas que imponen anclaje fuerte, y que además está sujeto a un gradiente de presión paralelo a las fronteras (flujo de Poiseuille).

4.7.1. Condiciones iniciales

El sistema que estudiaremos consiste de un CL confinado entre dos placas paralelas, separadas una distancia L , cuyas normales son paralelas al eje Y . Supondremos que las fronteras imponen anclaje fuerte sobre su superficie (el director tiene una dirección preferencial sobre las placas). Si a este sistema se

le impone un campo externo, por ejemplo, un gradiente de presión, entonces la orientación del director cambiara. Usando el método de Boltzmann en red, describiremos que sucede. El esbozo del sistema se muestra en la figura 4.14, cuando se aplica un gradiente de presión paralelo a las fronteras.

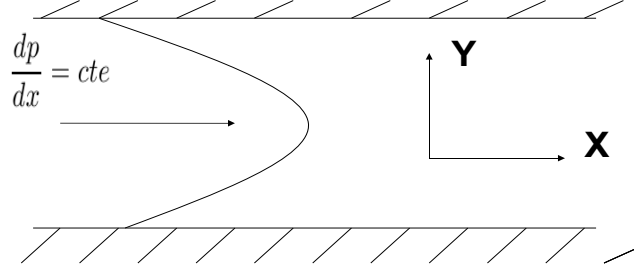


Figura 4.14: Sistema de CL confinado entre dos placas paralelas, sujeto a un gradiente de presión.

Como condiciones iniciales, en unidades de la red (adimensionales), tenemos:

$$\rho(\vec{x}; 0) = 1 \quad (4.68)$$

$$\vec{u}(\vec{x}; 0) = \vec{0} \quad (4.69)$$

$$S(\vec{x}; 0) = 0,615963 \quad (4.70)$$

$$\hat{n}(\vec{x}; 0) = (0, 1, 0). \quad (4.71)$$

$$\nabla p = 1 \times 10^{-3} \hat{i} \quad (4.72)$$

El valor del director es el mismo, tanto en el bulto como en las fronteras (anclaje homeotrópico).

Además de las condiciones iniciales, para definir al sistema de CL debemos indicar los valores de los parámetros que lo caracterizan, los cuales en unidades adimensionales toman los valores: $\xi = 0,8$, $U = 3,5$, $L_1 = L_2 = L_3 = 0,05$, $A = 1,0$, $\Gamma = 0,33775$. Donde las cantidades físicas equivalentes tienen los valores:

$$K_{11} = K_{22} = K_{33} = 9,3pN \quad (4.73)$$

$$\Gamma = 0,58poise^{-1} \quad (4.74)$$

$$\gamma_1 = 1,3 \text{poise}, \quad (4.75)$$

aquí γ_1 es el coeficiente de viscosidad rotacional, el cual puede medirse experimentalmente.

El sistema que vamos a estudiar tiene una distancia de separación entre las fronteras, de $L = 1\mu m$ y lo vamos a discretizar con 31 nodos en la dirección Y , esto es $n_y = 31$.

4.7.2. Resultados

Las ecuaciones de hidrodinámica para CL, modelan el acoplamiento entre los gradientes de velocidad y campo de directores. Para tiempos pequeños el director forma un ángulo con respecto al eje X . Sobre las fronteras y justo a la mitad de la separación entre las placas, el ángulo vale $\pi/2$, en los demás puntos del sistema el ángulo es diferente de $\pi/2$. La forma en la que se orienta el campo de directores para esa configuración se conoce como el modo arco, el cual se muestra en la figura 4.15. En unidades de red, ese modo se obtiene cuando $t \approx 1500$

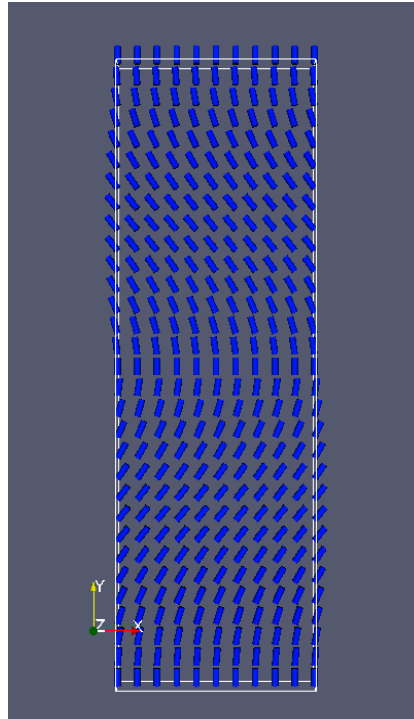


Figura 4.15: Para tiempos pequeños se presenta el modo arco.

Para un intervalo de tiempo posterior, el campo de directores se vuelve más

complicado. Cerca de las fronteras se generan dos modos del tipo pico, que son regiones donde el ángulo toma valores que van desde $\pi/2$ hasta 0. En el centro se forma una región con dos modos picos combinados, y en el resto del bulto se forman regiones planares ($t \approx 2900$). Las regiones planares y los modos picos compiten en orientación y después de un tiempo, solo sobreviven los modos pico, como se muestra en la figura 4.16, para $t \approx 3500$.

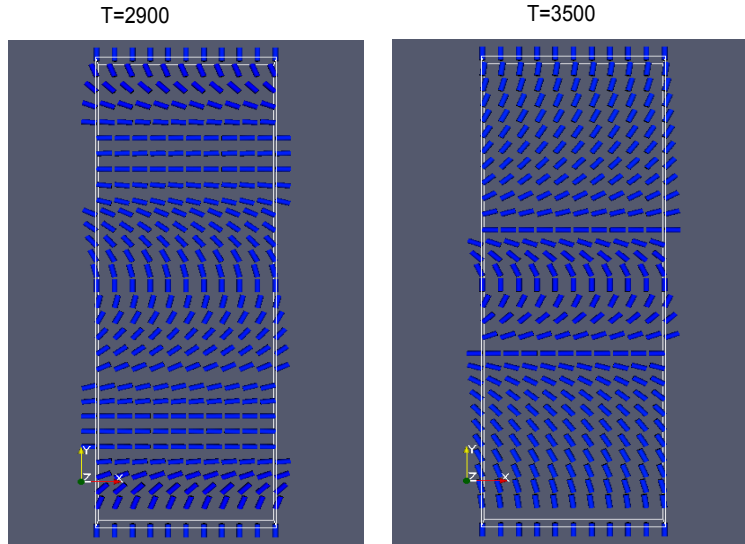


Figura 4.16: En $t \approx 2900$ se presentan las regiones planar y pico, las cuales compiten en orientación, después de un rato solo sobreviven los modos pico.

El responsable de esas regiones de orientación en el campo de directores es el gradiente de la velocidad. En la figura 4.17 se muestra como es el campo de velocidades cuando se generan los modos picos. El perfil es casi parabólico, sin embargo, cerca del centro se generan cambios significativos en la velocidad, lo cual genera gradientes en la velocidad.

La formación de las diferentes regiones pico para el campo de directores, hace que existan gradientes en la orientación, los cuales penalizan fuertemente a la energía libre. Sin embargo, el sistema debe buscar minimizar su energía, es por ello, que para tiempos grandes el campo de directores se sale del plano YX , como se muestra en la figura 4.18. En $t \approx 6600$ el campo de directores empieza a salirse del plano del flujo, y lo hace desde el centro del canal hacia las orillas. En $t \approx 22000$ el sistema ha alcanzado su estado estacionario, y el director presenta sus tres componentes no nulas, como se aprecia en la figura 4.18.

La figura 4.19 muestra el valor de las componentes del director (en el estado estacionario) como función de la distancia entre las placas. La línea en forma de puntos se refiere a la componente y del director, en ella se observa, que sobre las placas el director es normal a las fronteras, y hacia el centro su componente

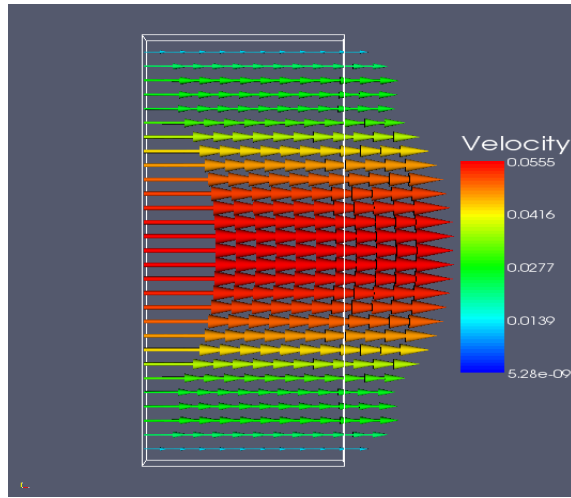


Figura 4.17: Campo de velocidades cuando existen solo los modos pico.

en y se hace mínima. Las componentes x y z (línea a trozos y continua, respectivamente) son nulas en las fronteras, sin embargo a la mitad del canal la componente z se hace máxima y su valor se acerca casi a la unidad $t \approx 22000$.

En el momento en que el director se sale del plano del flujo, se generan velocidades espurias en la dirección del eje Z . A pesar del surgimiento de esas velocidades, el momentum total en la dirección del eje Z se conserva y es igual a cero. La figura 4.20 muestra las componentes de la velocidad cuando se alcanza el estado estacionario. La línea punteada representa la componente y , la cual no cambia. La línea a trozos representa la componente x , y en el estado estacionario su perfil es parabólico. Como ya mencionamos antes, debido a que el director se sale del plano del flujo, se generan velocidades en la dirección del eje Z , la cual se presenta como pequeñas oscilaciones alrededor del valor cero, conservando momentum (línea continua).

Hasta ahora, solo hemos discutido los cambios en la velocidad y en el campo de directores. Sin embargo, ¿qué pasa con las otras variables?. Para el caso de la densidad, esta se mantiene constante durante toda la simulación. En cuanto al parámetro de orden escalar, este merece especial atención. Cuando se pasa del modo arco al modo pico se generan ciertos cambios en el parámetro de orden escalar, sin embargo, conforme se alcanza el modo pico esos cambios desaparecen y se vuelve a recuperar el valor del parámetro escalar inicial. Por lo tanto no reportamos sus valores.

Con este sistema, terminamos todo lo referente al método de Boltzmann en red y sus aplicaciones. En la siguiente sección presentamos algunos comentarios y trabajo a futuro.

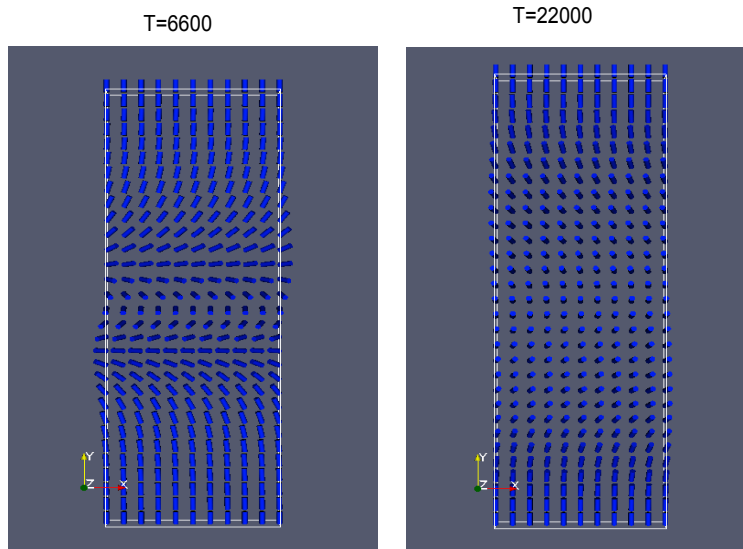


Figura 4.18: En $t \approx 6600$ el director empieza a salirse del plano del flujo hasta que en $t \approx 22000$ alcanza el estado estacionario.

4.8. Comentarios y trabajo posterior

El método de Boltzmann en red es útil cuando se quiere simular sistemas a escalas mesoscópicas y macroscópicas, ya que utiliza promedios de las variables físicas de un sistema para describirlo. Por ello, una condición para poder simular a escalas mesoscópicas es utilizar sistemas con un suficiente número de partículas como para trabajar con promedios.

Este método es fácil de programar pero difícil de depurar, ya que en sistemas complejos, el número de ecuaciones utilizadas y el número de operaciones matemáticas que se realizan (suma, resta, derivada, etc.) hace difícil su depuración. La parte sencilla está en que, usando expresiones sencillas se pueden imponer las condiciones de frontera, sobre las variables del sistema.

En cuanto al tiempo de cómputo: el tiempo que tarda una simulación depende del sistema que se quiere modelar y de las características de la computadora, por ejemplo, en una computadora con un procesador de $2,66 \text{ GHz}$ Dual-Core Intel Xenon, los sistemas de prueba que simulamos y hemos presentado aquí, tardan aproximadamente 20 minutos para hacer 1000 pasos (iteraciones o corridas). Sin embargo, a escalas mesoscópicas, una simulación para el flujo de Poiseuille donde la distancia de separación entre las placas es de $1 \mu\text{m}$, se tarda alrededor de 4,5 horas para realizar 500000 corridas utilizando una malla de 7525 nodos ($n_x = 5$, $n_y = 5$ y $n_z = 301$).

Hasta ahora hemos implementado el método de Boltzmann para fluidos simples con y sin fronteras, al igual que para CL, para algunos flujos sencillos,

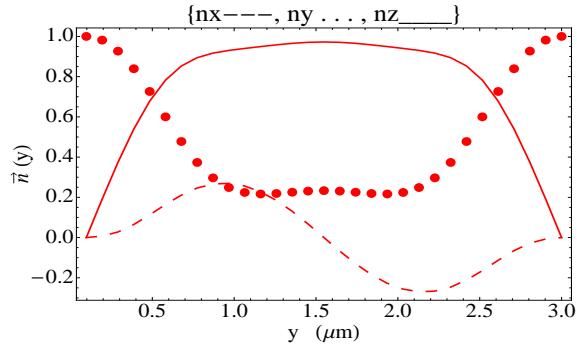


Figura 4.19: Componentes del director como función de la distancia entre las placas. El director tiene sus tres componentes.

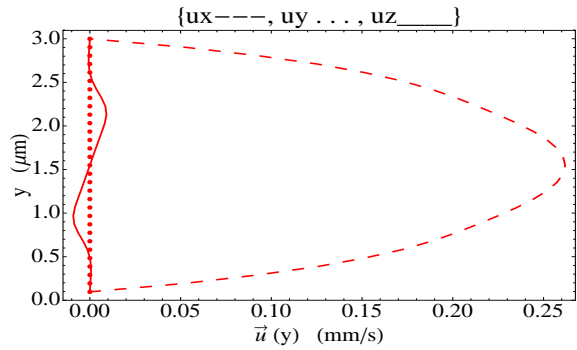


Figura 4.20: Componentes de la velocidad como función de la distancia entre las placas. En la dirección del eje Z se genera una componente para la velocidad.

como el caso de una perturbación o un flujo de Poiseuille. Sin embargo, existen sistemas más complejos que pueden atacarse usando este método, por ejemplo, el caso de coloides inmersos en un fluido. Como trabajo posterior, buscaremos incluir el efecto de coloides inmersos en un fluido, además de implementar la interacción de anclaje débil entre una frontera y el CL.

Para terminar, recalacamos que el método funciona para fluidos viscosos cuando se trabaja a pequeños números de Mach en el régimen de Navier-Stokes a temperatura constante (no se consideran flujos de calor).

Capítulo 5

Conclusiones

En el capítulo dos, discutimos brevemente las ecuaciones hidrodinámicas para un fluido simple e introducimos el concepto de parámetro de orden como una nueva variable física, la cual sirve para dar una descripción más detallada de un sistema, y para caracterizar las transiciones de fase. También discutimos el enfoque de la función de distribución de Boltzmann como un método alternativo para calcular las variables del sistema.

Del capítulo tres, vimos que las ecuaciones de hidrodinámica para un fluido simple marcan la pauta para entender como en un sistema más complejo, el número de ecuaciones necesarias para describir las variables del sistema aumenta, debido a la existencia de parámetros de orden, como sucede en un cristal líquido. En particular, vimos que el aumento en número y en complejidad, hace casi imposible resolver las ecuaciones hidrodinámicas analíticamente (salvo por casos sencillos o estacionarios); es por ello que nosotros recurrimos al método de Boltzmann en red.

Los parámetros de orden nos sirven para obtener una descripción más detallada de las fases de un sistema. Los puede haber del tipo escalar, vectorial y tensorial. En el capítulo tres vimos que para el caso de cristales líquidos, la descripción más completa del sistema se da a través del parámetro tensorial \mathbf{Q} , del cual se pueden obtener dos parámetros, uno escalar y uno vectorial: donde el primero indica en que grado se alinean las moléculas alrededor del director y el segundo indica la dirección de alineación preferencial.

En el capítulo dos introducimos el enfoque de la función de distribución de Boltzmann, y en el capítulo cuatro lo aplicamos para un sistema discretizado, primero para un fluido simple con y sin fronteras, y después para un sistema de CL. Para el fluido simple, cuando consideramos el flujo de Poiseuille, el comportamiento temporal de las variables calculadas es idéntico al que predice la teoría, con un alto grado de precisión. También pudimos analizar el comportamiento de un fluido simple sin confinar, cuando se somete a una perturbación. En el caso de un CLN sin fronteras, numéricamente calculamos el parámetro de orden escalar S como función del tiempo cuando imponemos una perturbación, y como resultado, recuperamos el valor que predice la teoría cuando se alcanza

el equilibrio. Por último, pudimos describir las variables del sistema para un flujo de Poiseuille aplicado a un CLN. Dentro de los resultados, vimos que se formaban diferentes modos (arco, pico, planar) para el director, y en el estado estacionario, el director se sale del plano de flujo originando velocidades espurias en la dirección z .

Hasta ahora, el método de Boltzmann en red que hemos desarrollado nos permite seguir la evolución hidrodinámica de un fluido simple y de un CLN. Las variables en ambos sistemas pueden calcularse localmente (en cada punto \vec{x} del sistema) o temporalmente (a cualquier tiempo t), trabajando con sistemas a temperatura constante. Las variables de interés son: la densidad $\rho(\vec{x}; t)$, la velocidad $\vec{u}(\vec{x}; t)$ (para fluido simple) y el parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} (para CL).

Como comentario adicional, con el mismo método, hemos reproducido la hidrodinámica de un flujo de Couette para ambos, un fluido simple y un CLN (cuyos resultados no mostramos aquí), en el cual podemos adicionalmente imponer un gradiente de presión paralelo a las placas. Un objetivo adicional es incluir el efecto debido a la presencia de coloides. Estos sistemas a escalas mesoscópicas son de gran interés, debido a sus posibles aplicaciones biológicas.

Bibliografía

- [1] E. Orlandini C. Denniston, D. Marenduzzo and J. M. Yeomans. Lattice boltzmann algorithm for three-dimensional liquid-crystal hydrodynamics. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, A 362:1745–1754, 2004.
- [2] T. J. Spencer & C. M. Care. Lattice boltzmann scheme for modeling liquid-crystal dynamics: Zenithal bistable device in the presense of defect motion. *Physical Review E*, 74:1–14, 2006.
- [3] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. 1997.
- [4] L. M. Blinov & V. G. Chigrinov. *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*. Springer, 1996.
- [5] Jonas Latt & Bastien Chopard. Straight velocity boundaries in the lattice boltzmann method. *Physical Review E*, 77:1–16, 2008.
- [6] Enzo Orlandini Colin Denniston and J. M. Yeomans. Phase ordering in nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 64, 021701:1–11, 2001.
- [7] Géza Tóth Colin Denniston and J. M. Yeomans. Domain motion in confined liquid crystal devices. *Journal of Statistical Physics*, 107:187–202, 2002.
- [8] Peter J. Collings. *Liquid Crystals: Nature’s Delicate Phase of Matter*. Princeton University Press.
- [9] Sydney Chapman & T. G. Cowling. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge University Press, 1970.
- [10] P. D. McCormack & Lawrence Crane. *Physical Fluid Dynamics*. Academic Press, 1973.
- [11] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of liquid Crystals, Second Edition*. Oxford Science Publications.
- [12] Antony N. Beris & Brian J. Edwards. *Thermodynamics of Flowing Systems*. The Oxford Engineering Science Series, 1994.

- [13] Chapman Epifanio G. Virga and Hall. *Variational Theories for Liquid Crystals*.
- [14] W. H. de Jeu G. Vertogen. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. Springer-Verlag.
- [15] Colin Denniston Géza Tóth and J. M. Yeomans. Modeling nematohydrodynamics in liquid crystal devices. *Computer Physics Communications Elsevier Science*, 147:7–12, 2002.
- [16] G. Meier & E. Sackmann & J. G. Grabmaier. *Applications of Liquid Crystals*. Springer Verlag, 1975.
- [17] S. Grollau, E. B. Kim, O. Guzmán, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo. Monte carlo simulations and dynamic field theory for suspended particles in liquid crystalline systems. *Jornaul of Chemical Physics No.4*, 119:2444–2455, 2003.
- [18] S V Lishchuk & C. M. Care & I Halliday. A lattice boltzmann scheme for a nematic-isotropic interface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:1931–1944, 2004.
- [19] Richard A. L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxorf University Press.
- [20] H. Stark & T. C. Lubensky. Poisson-bracket approach to the dynamics of nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 67, 061709:1–11, 2003.
- [21] Xiaoyi He & Li-Shi Luo. Theory of the lattice boltzmann method: From the boltzmann equation to the lattice boltzmann equation. *Physical Review E*, 56:6811–6817, 1997.
- [22] Theo Rasing & Igor Mušević. *Surfaces and Interfaces of Liquid Crystals*. Springer-Verlag, 2004.
- [23] Justin J. Skaife and Nicholas L. Abbott. Quantitative interpretation of the optical textures of liquid crystal caused by specific binding of immunoglobulins to surface-bound antigens. *Langmuir*, 16:3529–3536, 2000.
- [24] T. J. Spencer and C. M. Care. Lattice boltzmann scheme for modeling liquid-crystal dynamics: Zenithal bistable device in the presense of defect motion. *Physical Review E*, 74:1–14, 2006.
- [25] Sauro Succi. *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond*. Clarendon Press Oxford, 2001.
- [26] Gregory Philip Crawford & Slobodan Žumer. *Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymers and Porous Networks*. 1996.

